

**Hydroformylierung von ungesättigten
Pflanzenölen – Neue Verfahren
zur Umsetzung nachwachsender Rohstoffe**

Dissertation

zur

Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock



vorgelegt von

Christian Vogl, geb. am 4. Mai 1976 in Worms

Rostock, September 2009

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Januar 2004 bis Dezember 2006 am Leibniz-Institut für Katalyse sowie am Institut für Chemie der Universität Rostock angefertigt.

Erster Gutachter: Prof. Dr. Udo Kragl, Universität Rostock

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Jürgen O. Metzger, Carl-von-Ossietzky-Universität Oldenburg

Datum der Verteidigung: 13. Juli 2010

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. Udo Kragl für die interessante Themenstellung und die Möglichkeit in seiner Arbeitsgruppe am Leibniz-Institut für Katalyse zu promovieren. Des Weiteren danke ich ihm für die zahlreichen Möglichkeiten, die Ergebnisse meiner Arbeit im In- und Ausland vorstellen zu können.

Der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) danke ich für die Förderung durch das Stipendienprogramm sowie für die Möglichkeit der Weiterbildung im Rahmen der Seminare und Veranstaltungen. Danke sage ich auch für die finanzielle Unterstützung meiner Teilnahme an der 97th American Oil Chemistry Society Annual Meeting and Expo 2006 St. Louis, Missouri, USA. Insbesondere aber möchte ich meinem Betreuer bei der DBU Dr. Maximilian Hempel für interessante Diskussionen und Anregungen danken.

Ich danke der Cognis GmbH für die Bereitstellung des High Oleic Sunflower Oils sowie der Firma Solvent Innovation für die Spende der ionischen Flüssigkeiten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) danke ich für ein Reisestipendium für die Teilnahme an der 97th American Oil Chemistry Society Annual Meeting and Expo 2006 St. Louis, Missouri, USA.

Ein großer Dank geht an die Arbeitsgruppe von Prof. Kragl am Leibniz-Institut für Katalyse, insbesondere an Dr. Torsten Dwars, Helga Rückert und Karin Buchholz sowie an Dr. Christine Schütz und Henry Postleb. Danke auch an die anderen Mitarbeiter des Leibniz-Institutes für Katalyse, die mich in der täglichen Arbeit unterstützt haben, ganz besonders Frau Dr. Fischer und Frau Buchholz aus der Analytik sowie Frau Schmidt.

Danke auch an die ganze Arbeitsgruppe „Technische Chemie“ an der Universität Rostock, die mich als Wanderer zwischen den Arbeitsgruppen herzlich aufgenommen und immer, wo nötig, geholfen hat.

Meinen Eltern sage ich „Herzlichen Dank“ für die Unterstützung während der Zeit in Rostock.

Mein ganz besonderer Dank geht an meine Frau Friederike, ohne die ich diese Arbeit wohl nie geschrieben hätte.

Für Friederike

So eine Arbeit wird eigentlich nie fertig, man muss sie für fertig erklären,
wenn man nach der Zeit und den Umständen das Möglichste getan hat.

Johann Wolfgang von Goethe

Zusammenfassung

Im Rahmen der nachhaltigen Entwicklung der chemischen Industrie stehen nachwachsende Rohstoffe nach wie vor im Focus der Substituierung von Rohöl und anderen fossilen Rohstoffen. Diesen Gedanken aufgreifend, wurde in der vorliegenden Arbeit die Umsetzung von pflanzlichen Ölen und deren Derivaten mittels Hydroformylierung untersucht.

Für das Verständnis der Reaktion und der Reaktionsführung wurden verschiedenen Substrate wie Penten, Hexen, Octen, Decen und Dodecen sowie substituierte Olefine wie Undecensäureethylester und Hex-5-en-1-ol mit verschiedenen Katalysatorsystemen in der Hydroformylierungsreaktion verwendet.

Der Ligand BIPHEPHOS erwies sich hierbei als besonders regioselektiv in der isomerisierenden Hydroformylierung. Bei der Verwendung eines Rhodium-BIPHEPHOS-Systems als Katalysator konnten turn over frequencies (TOF) bis 44.000 h^{-1} erreicht werden. Daneben konnten mit nahezu 100 %iger Regioselektivität bei Ausbeuten von bis zu 80 % auch bei der Nutzung interner Olefine als Edukt terminale Aldehyde isoliert werden.

Die Hydroformylierung von olefinischen nachwachsenden Rohstoffen, hier insbesondere hoch ölsäurehaltiges Sonnenblumenöl sowie Ölsäuremethylester, wurde sowohl in organischen Lösungsmitteln als auch in ionischen Flüssigkeiten als Katalysatorträger durchgeführt. Dabei konnten bis zu neun Rezyklierungen der Katalysatorphase vorgenommen werden, die Ausbeute von bis zu 89 % bei 96 % Umsatz allerdings erreichte nach nur 4 Zyklen ihr Maximum. Die Produkte konnten einfach durch Dekantieren bei Raumtemperatur isoliert werden.

In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass bei der Wahl des richtigen Liganden bemerkenswert hohe Regioselektivitäten bei der Hydroformylierung interner und terminaler Olefine möglich sind. Ebenso konnte dargestellt werden, dass die Hydroformylierung von Ölsäuremethylester und von High Oleic Sunflower Oil in ionischen Flüssigkeiten als Katalysatorphase mit mehrfacher Katalysatorrezyklierung unter hohen Umsätzen und Ausbeuten verläuft. Dabei sind allerdings lange Reaktionszeiten notwendig.

Inhaltverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Zielsetzung.....	7
3	Theoretische Grundlagen	9
3.1	Nachwachsende Rohstoffe	9
3.2	Hydroformylierung	12
3.3	Ionische Flüssigkeiten	17
4	Ergebnisse und Diskussion	20
4.1	Allgemeines	20
	Definition von Umsatz, Ausbeute und n-/iso-Selektivität:.....	20
	Sämtliche Versuche wurden mindestens einmal reproduziert, alle angegebenen Ergebnisse sind also Mittelwerte aus mindesten zwei Reaktionen.	20
4.2	Homogene Hydroformylierung	21
4.2.1	Hydroformylierung von 1-Dodecen mit Triphenylphosphin.....	23
4.2.2	Hydroformylierung von 1-Dodecen mit verschiedenen Liganden	28
4.2.3	Hydroformylierung mit BIPHEPHOS als Ligand	31
4.2.4	Hydroformylierung von 10-Undecensäureethylester	45
4.2.5	Hydroformylierung von Ölsäuremethylester	48
4.2.6	Hydroformylierung von Sonnenblumenöl.....	52
4.3	Mehrphasige Hydroformylierung	53
4.3.1	Mehrphasige Hydroformylierung von Ölsäuremethylester	57
4.3.2	Mehrphasige Hydroformylierung von Sonnenblumenöl	61
5	Diskussion und Ausblick.....	68
6	Zusammenfassung	71
7	Material und Methoden	72
7.1	Geräteliste	72
7.1.1	Laborreaktor	72
7.1.2	Gaschromatographie	72
7.1.3	Massenspektrometrie mit gekoppelter Gaschromatographie	72
7.2	Chemikalienliste	73
7.3	Herstellung von BIPHEPHOS	74
7.4	Durchführung der Hydroformylierungsreaktionen.....	74
7.4.1	Hydroformylierung von 1-Dodecen in Toluol mit Triphenylphosphin	74
7.4.2	Hydroformylierung von 1-Dodecen in Toluol mit steigenden Rhodium- Triphenylphosphin-Verhältnissen	75
7.4.3	Hydroformylierung von 1-Dodecen in Toluol mit Triphenylphosphin, Tri- n-butylphosphin, Tri-tert.-butylphosphin und Tri-(ortho-tolyl)-phosphin	75
7.4.4	Hydroformylierung von 1-Dodecen in Toluol mit DIPHOS, NAPHOS, 1- (Phenyl((Z)-2-(diphenyl-phosphino)-vinyl)phosphino)benzol oder 1-(Phenyl(1- (diphenylphosphino)vinyl)-phosphino)benzol	76
7.4.5	Hydroformylierung von 1-Penten mit BIPHEPHOS	76
7.4.6	Hydroformylierung von 1-Hexen mit BIPHEPHOS	76
7.4.7	Hydroformylierung von 1-Octen mit BIPHEPHOS	77
7.4.8	Hydroformylierung von 1-Decen mit BIPHEPHOS	77
7.4.9	Hydroformylierung von 1-Dodecen mit BIPHEPHOS	77

7.4.10	Hydroformylierung von 1-Dodecen mit BIPHEPHOS im Rhodium-Olefin-Verhältnis von 1 : 100.000	78
7.4.11	Hydroformylierung von Hex-1-en-5-ol mit BIPHEPHOS	78
7.4.12	Hydroformylierung von 2-Penten mit BIPHEPHOS	79
7.4.13	Hydroformylierung von 10-Undecensäureethylester	79
7.4.14	Hydroformylierung von 10-Undecensäureethylester mit BIPHEPHOS	79
7.4.15	Hydroformylierung von Ölsäuremethylester	80
7.4.16	Hydroformylierung von Ölsäuremethylester mit BIPHEPHOS	80
7.4.17	Hydroformylierung von Sonnenblumenöl	80
7.4.18	Hydroformylierung von Ölsäuremethylester in ionischen Flüssigkeiten	81
7.4.19	Hydroformylierung von Ölsäuremethylester in AMMOENG™ 102	81
7.4.20	Hydroformylierung von Ölsäuremethylester in AMMOENG™ 102 mit Rezyklisierung der ionischen Flüssigkeit	82
7.4.21	Hydroformylierung von Sonnenblumenöl in AMMOENG™ 102 mit Rezyklisierung der ionischen Flüssigkeit	82
8	Literaturverzeichnis	84

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Anbau nachwachsender Rohstoffe für stoffliche und energetische Nutzung (FNR 2009).....	2
Abbildung 1-2: Entwicklung Biodiesel in Deutschland.....	4
Abbildung 1-3: Anwendungsbereiche von Fetten und Ölen in Deutschland (Peters 2007)..	5
Abbildung 1-4: Verwendung von Fetten und Ölen in Deutschland (Peters 2007).....	6
Abbildung 2-1: Schema der Hydroformylierung von Ölsäuremethylester und mögliche Folgeprodukte.....	8
Abbildung 3-1: Beispiel eines Triglycerides.....	9
Abbildung 3-2: Verschiedene Fettsäuren.....	11
Abbildung 3-3: Beispiel einer Hydroformylierung.....	12
Abbildung 3-4: Hydroformylierung von Olefinen und Nebenreaktionen: a) Isomerisierung, b) Hydroformylierung eines terminalen Olefins, c) Hydroformylierung eines internen Olefins, d) Hydrierung zum Alkan.....	13
Abbildung 3-5: Löslichkeit von Olefinen und Aldehyden in Wasser (modifiziert nach Cornils 2005).....	14
Abbildung 3-6: Micellformen in Wasser (entnommen aus: Dwars 2005).....	15
Abbildung 3-7: Hydroformylierung im Mehrphasensystem (Cornils 2005).....	15
Abbildung 3-8: Verschiedene Kationen ionischer Flüssigkeiten.....	17
Abbildung 3-9: Verschiedene Anionen ionischer Flüssigkeiten.....	17
Abbildung 3-10: Ammoeng 102.....	19
Abbildung 4-1: 1-Dodecen 1.....	22
Abbildung 4-2: Hydroformylierung von 1-Dodecen in Toluol.....	23
Abbildung 4-3: Umsatz-Temperatur-Diagramm der Hydroformylierung von 1-Dodecen in Toluol.....	24
Abbildung 4-4: Diagramm von P-Rh-Verhältnis zu Ausbeute an Aldehyden der Hydroformylierung von 1-Dodecen in Toluol.....	25
Abbildung 4-5: Verhältnis von Phosphor zu Rhodium aufgetragen gegen das n/iso-.....	26
Abbildung 4-6: Liganden Tributylphosphin 7, DIPHOS 8, NAPHOS 9, Tri-tert.-butylphosphin 10, Tri-(ortho-tolyl)phosphin 11, 1,2-Di-Diphenylphosphino-ethen 12, 1,1-Di-Diphenylphosphino-ethen 13.....	28
Abbildung 4-7: Hydroformylierung von 1-Dodecen in Toluol.....	29
Abbildung 4-8: Hydroformylierung von 1-Dodecen in Toluol.....	30
Abbildung 4-9: Isomerisierende Hydroformylierung am Beispiel von trans-4-Octen.....	31
Abbildung 4-10: BIPHEPHOS 14.....	31
Abbildung 4-11: Hydroformylierung von 1-Penten mit BIPHEPHOS.....	33
Abbildung 4-12: Hydroformylierung von 1-Hexen mit BIPHEPHOS.....	34
Abbildung 4-13: Isomerisierung von 1-Hexen zu 2- und 3-Hexen und Hydroformylierung zu den entsprechenden Aldehyden.....	35
Abbildung 4-14: Hydroformylierung von 1-Octen mit BIPHEPHOS.....	36
Abbildung 4-15: Hydroformylierung von 1-Octen mit BIPHEPHOS.....	36
Abbildung 4-16: Hydroformylierung von 1-Octen mit BIPHEPHOS.....	37
Abbildung 4-17: Hydroformylierung von 1-Decen mit BIPHEPHOS.....	38
Abbildung 4-18: Hydroformylierung von 1-Decen mit BIPHEPHOS.....	39
Abbildung 4-19: Hydroformylierung von 1-Dodecen mit BIPHEPHOS.....	40
Abbildung 4-20: Hydroformylierung von Hex-5-en-1-ol mit BIPHEPHOS.....	42
Abbildung 4-21: Isomerisierung von 2-Penten zu 1-Penten und anschließende Hydroformylierung zu Hexanal*.....	43

Abbildung 4-22: Hydroformylierung von 10-Undecensäureethylester mit PPh ₃ oder BIPHEPHOS	45
Abbildung 4-23: Hydroformylierung von Ölsäuremethylester	48
Abbildung 4-24: Gaschromatogramme von Hydroformylierung von Ölsäuremethylester mit a) Triphenylphosphin und b) BIPHEPHOS als Ligand	50
Abbildung 4-25: Hydroformylierung von Sonnenblumenöl (schematische Darstellung der Reaktion, des Öles und des Produktes)	52
Abbildung 4-26: Hydroformylierung von Ölsäuremethylester in Ionischen Flüssigkeiten	54
Abbildung 4-27: Hydroformylierung von Ölsäuremethylester in AMMOENG™ 102	57
Abbildung 4-28: Gaschromatogramm von High Oleic Sun Flower Oil.....	61
Abbildung 4-29: Hydroformylierung von Sonnenblumenöl (Struktur nur schematisch)....	62
Abbildung 4-30: Hydroformylierung von Sonnenblumenöl in AMMOENG™ 102	64
Abbildung 4-31: Hydroformylierung von Sonnenblumenöl in AMMOENG™ 100	66

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1-1: Anbau nachwachsender Rohstoffe in Deutschland 2008 (Angaben in ha) (Quelle: FNR - * vorläufige Schätzung) (FNR 2009)	3
Tabelle 3-1: Fettsäurespektrum verschiedener Ölpflanzen (aus: Deutsches Lebensmittelbuch 2009)	10
Tabelle 4-1: Cobalt und Rhodium im Vergleich	21
Tabelle 4-2: Übersicht über Hydroformylierungsreaktionen mit BIPHEPHOS als Ligand	32
Tabelle 4-3: Hydroformylierung von 2-Penten	43
Tabelle 4-4: Hydroformylierung von 10-Undecensäureethylester	46
Tabelle 4-5: Hydroformylierung von 10-Undecensäureethylester ^[a] Bestimmt durch GC- MS	47
Tabelle 4-6: Screening von ionischen Flüssigkeiten in der Hydroformylierung	56
Tabelle 4-7: Hydroformylierung von Ölsäuremethylester und anschließendem Recycling der Katalysatorphase mit AMMOENG™ 102	58
Tabelle 4-8: Hydroformylierung von Ölsäuremethylester und anschließendem Recycling der Katalysatorphase mit AMMOENG™ 102	59
Tabelle 4-9: Rhodiumverlust bei der Hydroformylierung von Sonnenblumenöl.....	65

1 Einleitung

Die chemische Industrie ist seit je her auf vielfältige Rohstoffquellen angewiesen und deckt diesen Bedarf mit anorganischen und organischen Stoffen. Letztere kommen sowohl aus fossilen als auch aus nachwachsenden Ressourcen. Im Bewusstsein um die Endlichkeit der fossilen Rohstoffe werden zunehmend nachwachsende Rohstoffe als Ersatz für Öl, Gas und Kohle in Betracht gezogen. Auch der ökologische Aspekt gewinnt an Gewicht und ein steigendes Gesundheitsbewusstsein des Verbrauchers trägt zu einer vermehrten Nutzung von nachwachsenden Rohstoffen in Kosmetik, Textilien und Reinigungsmitteln bei. Der Einsatz nachwachsender Rohstoffe im Energie- und Kraftstoffsektor gilt als CO₂-neutral und somit als Maßnahme zur Milderung des Anstieges des Treibhauseffektes. Nachwachsende Rohstoffe in Konsumgütern haben ein grünes Image und werden, neben stofflichen und finanziellen Vorteilen, gerne als Verkaufsargument genutzt.

Die vorausgegangene jahrelange Konzentration auf fossile Rohstoffe erschwerte jedoch zunächst die Umstellung auf eine Verwendung von nachwachsenden Rohstoffen in der Industrie. Dennoch wurden in der Folge neue Verarbeitungswege entwickelt und die Veränderung des Rohstoffstroms machte neue Prozesse erforderlich. Dadurch ergaben sich aber auch Wege zu neuen Produkten, die durch die alleinige Verwendung von fossilen Rohstoffen wohl nie entwickelt worden wären. Hier ist die Verwendung von Polymilchsäure als biologisch abbaubare Folie, die inzwischen im Handel, Haushalt und in der Landwirtschaft Verwendung findet, als Beispiel zu nennen. Diese Folie wird unter anderem zu Abfalltüten für Biomüll verarbeitet, die mitsamt Inhalt kompostiert werden.

Ein weiteres - und das wohl bekannteste - Beispiel für die Verwendung nachwachsender Rohstoffe ist Biodiesel. Biodiesel, chemisch betrachtet ein Fettsäuremethylester. Für die Gewinnung von Biodiesel ist es zunächst einmal unerheblich, woher die Fettsäurequelle stammt. Dies können ebenso gut heimische Produkte wie Rapsöl sein wie auch importierte Fette wie Palmöl oder Kokosfett. Allerdings reichen die bestehenden Agrarflächen in den Verbraucherländern (Europa, Nordamerika) für die angestrebte Versorgung mit Biodiesel nicht aus. Schon jetzt werden deshalb mehrere tausend Tonnen pro Jahr an Fetten aus dem asiatischen Raum nach Europa exportiert. In Asien wird zur Deckung des großen Bedarfes an Fetten und Ölen jedoch Regenwald für den Anbau der Ölpalme und der Kokospalme vernichtet. Ein ökologischer Vorteil für eine Region, der einer anderen zum Nachteil gereicht (und sei sie auch noch so weit entfernt), steht offenkundig in eklatantem Widerspruch zur Idee eines „Bio“-Kraftstoffes. Sowohl das Problem der Rohstoffherkunft als auch die derzeit vorhandene, bald jedoch wohl entfallene politische und steuerliche Förderung des Biodiesels werden meines Erachtens nach in wenigen Jahren zu einem deutlichen Rückgang der Biodieselproduktion weltweit führen. Daran werden auch die Pläne der Eu-

ropäischen Union, bis 2020 mindestens 10 % der fossilen durch erneuerbare Treibstoffe zu ersetzen, nichts ändern (Nach Europäischer Richtlinie 2003/30/EG 5,75 % bis 2010). Davon abgesehen ist kritisch zu hinterfragen, ob wir uns es leisten und moralisch vertreten können, fruchtbares Ackerland für den Anbau von Energiepflanzen zu nutzen, wenn es dadurch zu einem Mangel an Lebensmitteln kommt, egal ob vor Ort oder anderswo. Die Förderung des Anbaus von Getreide zur Bioethanolgewinnung erbringt dem Landwirt höhere Erträge als der Anbau von Lebensmitteln. Dementsprechend stieg die Anbaufläche von Pflanzen zur industriellen Nutzung von ca. 4.000.000 ha 1997 auf ca. 20.000.000 ha 2008 (Abbildung 1-1). Somit ändert sich auch das Berufsbild vieler Landwirte, zumindest teilweise, vom Nahrungsmittel- zum Energieerzeuger hin.

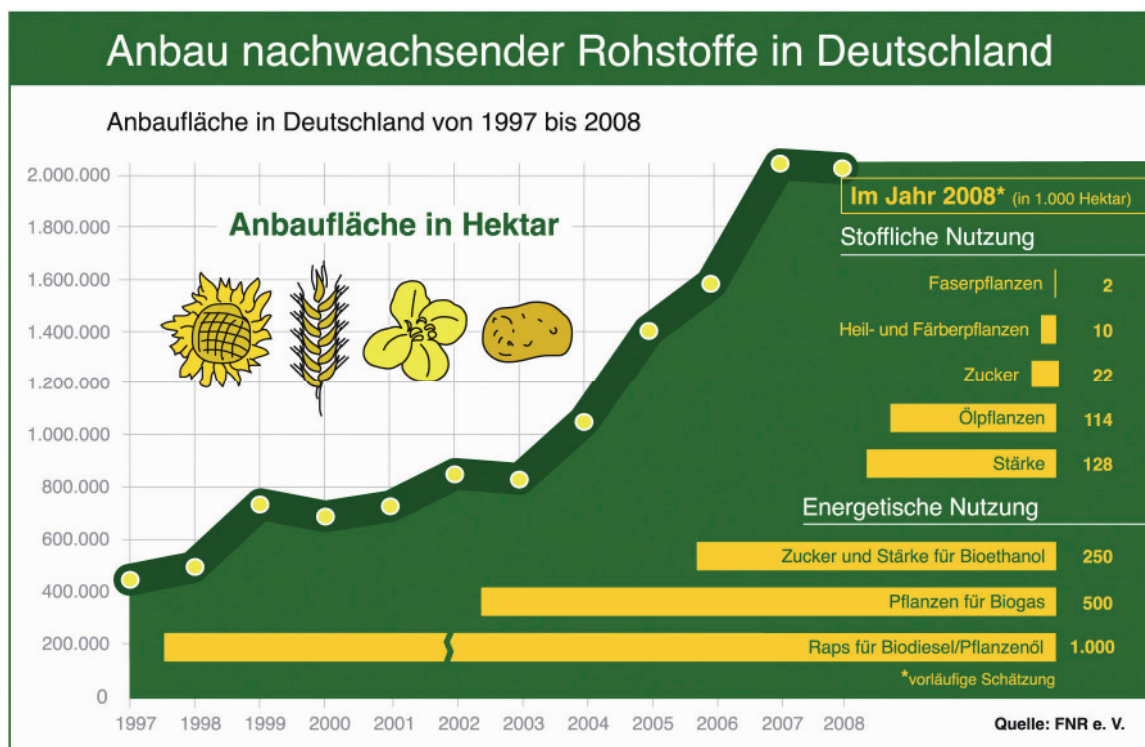


Abbildung 1-1: Anbau nachwachsender Rohstoffe für stoffliche und energetische Nutzung (FNR 2009)

Die Anbaufläche für Industriepflanzen wurde also in 10 Jahren verfünffacht. Es wäre jedoch auch wünschenswert, in gleichem Maße die Ausbeute zu erhöhen. Bei der Herstellung von Kraftstoffen und Energie aus Biomasse müssen Wege gefunden werden, um nicht nur einzelne Pflanzenteile wie den Ölsamen oder das Getreidekorn nutzen (Biokraftstoffe der 1. Generation), sondern die eine möglichst hohe Ausbeute an Energie pro Hektar lie-

fern, indem idealer Weise die gesamte Pflanze verwendet wird (Biokraftstoffe der 2. Generation). Eine Möglichkeit, die sich zurzeit in der Entwicklung befindet, ist „Sundiesel“ (CHOREN). Hier wird in einem BTL-Verfahren (Biomass-To-Liquid) Biomasse vergast und nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren wieder zu Kraftstoff verflüssigt. Der Vorteil dieser Vorgehensweise liegt in der kompletten Nutzung der Pflanze, statt nur ihrer Frucht wie z.B. bei der Herstellung von Biodiesel aus Pflanzenölen.

<i>Pflanzen</i>	<i>Rohstoff</i>	<i>2006 [ha]</i>	<i>2007 [ha]</i>	<i>2008 [ha]*</i>
Industriepflanzen	Industriestärke	128.000	128.000	128.000
	Industriezucker	22.000	22.000	22.000
	technisches Rapsöl	100.000	100.000	100.000
	technisches Sonnenblumenöl	5.000	8.500	10.000
	technisches Leinöl	3.000	3.100	3.500
	Faserpflanzen	2.000	2.000	2.000
	Heil- und Färberpflanzen	10.000	10.000	10.000
	Industriepflanzenanbau insgesamt	270.000	273.600	275.500
Energiepflanzen	Raps für Biodiesel/Pflanzenöl	1.000.000	1.120.000	1.000.000
	Zucker und Stärke für Bioethanol		250.000	250.000
	Pflanzen für Biogas	295.000	400.000	500.000
	Sonstiges		1.000	2.000
	Energiepflanzenanbau insgesamt	1.295.000	1.771.000	1.752.000
Anbau nachwachsende Rohstoffe insgesamt		1.565.000	2.044.600	2.027.500

Tabelle 1-1: Anbau nachwachsender Rohstoffe in Deutschland 2008 (Angaben in ha)
(Quelle: FNR - * vorläufige Schätzung) (FNR 2009)

Der Trend zur Biogaserzeugung aus nachwachsenden Rohstoffen lässt sich sehr gut an Tabelle 1-1 ablesen, die genutzte Fläche zum Anbau von Pflanzen zur Biogaserzeugung stieg von 2007 zu 2008 um 25 % auf 500.000 ha, wohingegen der Anbau von Pflanzen zur Biodieselerzeugung um 10,7 % sank. Dies korreliert mit der Aussage von Abbildung 1-2, nachdem die Biodieselproduktionskapazität zwar stetig steigt (bis 2008), die Produktion allerdings dem Verbrauch angepasst ist und 2008 mit 2.189.000 t nur 59 % der möglichen

1. Einleitung

Kapazität von 5.000.000 t entsprach. Von 2007 zu 2008 ist sogar eine Produktionsverring-
erung von 3 % festzustellen.

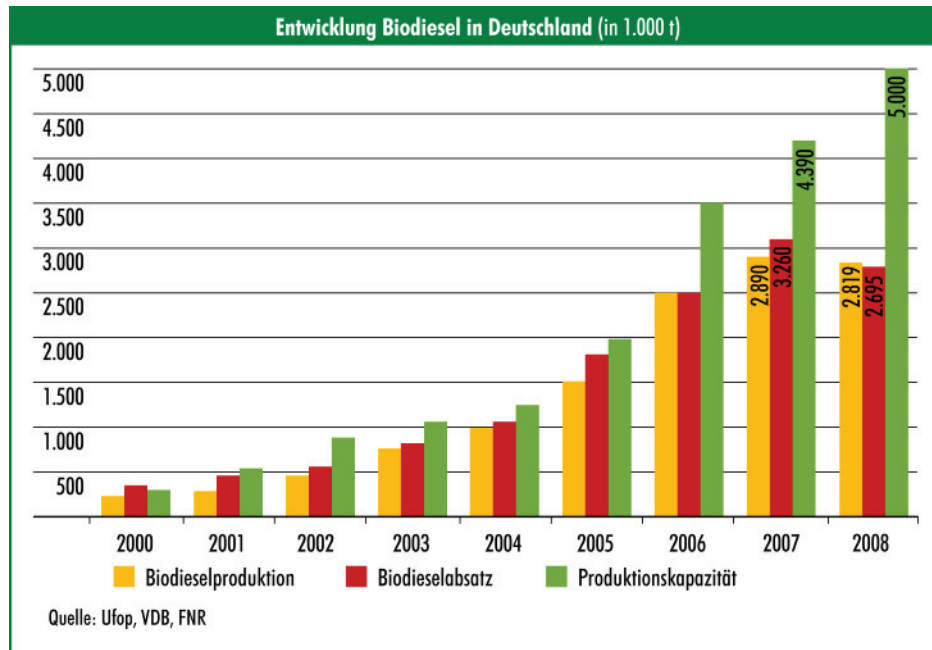


Abbildung 1-2: Entwicklung Biodiesel in Deutschland

(Quelle: www.bio-kraftstoffe.info)

Neben der energetischen Verwendung spielt auch die stoffliche Nutzung von nachwach-
senden Rohstoffen eine große Rolle in der chemischen Industrie. Sie sind besonders dort
eine Alternative zu fossilen Rohstoffen, wo die Syntheseverleistung der Natur im Endpro-
dukt zumindest teilweise erkennbar ist.

Beispiele dafür sind:

- Tenside auf Basis von Fettsäuren, Fettalkoholen oder Zuckern
- Schmelzklebstoffe auf Basis von Fettsäuren
- Lackrohstoffe auf Basis von Tall- oder Leinöl
- Hydrauliköle auf Basis von Fettsäureestern
- Polyurethane auf der Basis von Pflanzenölen (Guo 2002)
- Cellulosefasern
- Biopolymere auf Cellulosebasis
- Natürliche Duft- und Aromastoffe sowie Arzneimittel

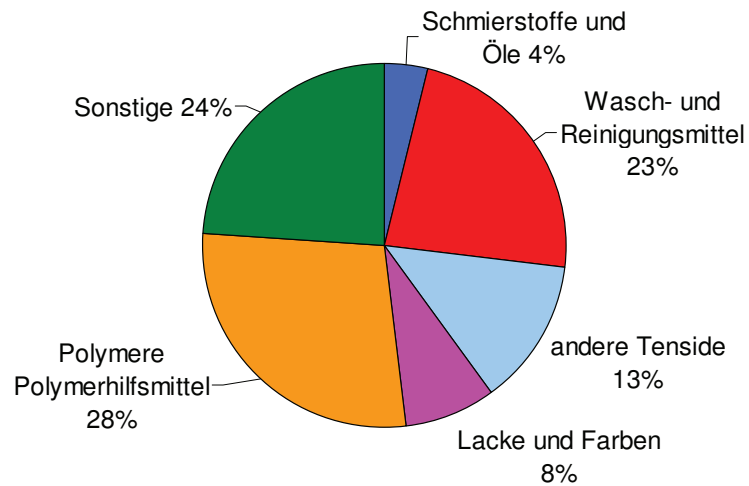


Abbildung 1-3: Anwendungsbereiche von Fetten und Ölen in Deutschland (Peters 2007)

Die Oleochemie, die neben der Stärkechemie den größten Anteil an der Verwendung von nachwachsenden Rohstoffen für industrielle Zwecke hat, nutzt die Öle und Fette hauptsächlich zur Herstellung von Schmierstoffen, Tensiden, Lacken und Farben und Polymeren (Abbildung 1-3). Unter den Begriff nachwachsende Rohstoffe fallen sowohl tierische als auch pflanzliche Produkte. Die tierischen Produkte, hauptsächlich Fette, machen dabei ca. ein Drittel der insgesamt verwendeten Fette aus.

Die industriell wohl bedeutendste Anwendung von nachwachsenden Rohstoffen ist nach wie vor die Umsetzung von Rapsöl zum Rapsölmethylester, dem Biodiesel. Dieser zeichnet sich durch höhere Cetanzahlen, Schwefelfreiheit und bessere Abgaswerte gegenüber normalem Diesel aus. Allerdings kann er überhaupt nur am Markt bestehen, weil auf ihn keine Mineralölsteuer erhoben wird, sodass er günstiger angeboten werden kann als normaler Diesel.

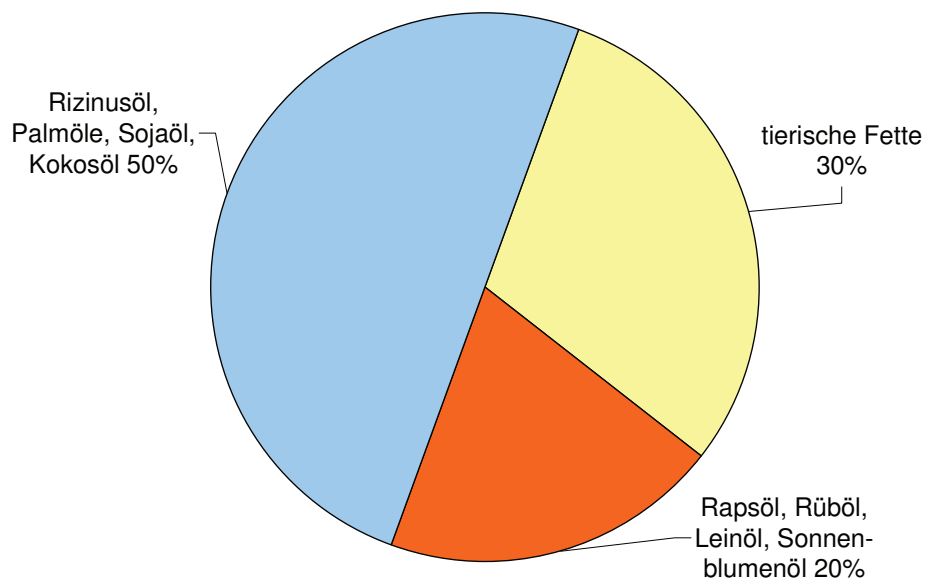


Abbildung 1-4: Verwendung von Fetten und Ölen in Deutschland (Peters 2007)

Neben der Verbesserung schon bekannter Anwendungen liegt der Forschungsschwerpunkt sowohl im nationalen als auch im europäischen Rahmen derzeit auf der Entwicklung neuer nachhaltiger Techniken und Möglichkeiten, Rohstoffe, sowohl fossile als auch erneuerbare, sinnvoll einzusetzen (SUSCHEM 2006).

2 Zielsetzung

Schon 1988 wurde zum Stand der Nutzung von Ölen und Fetten in der Chemie zusammenfassend konstatiert (Baumann 1988):

„Oleochemische Reaktionen werden bisher zu über 90 % an der Carboxylgruppe der Fettsäuren durchgeführt; nur weniger als 10 % dieser Reaktionen waren Umsetzungen an der Fettsäurekette. Hier liegt die Zukunft, das Potential für eine wesentliche Erweiterung der Palette fettchemischer Verbindungen. Die wiederum ist die Voraussetzung für eine stärkere Nutzung der nachwachsenden Öle und Fette. Die Forschung bemüht sich, neue Reaktionsmöglichkeiten an der Kohlenstoffkette von Fettsäuren, vor allem an der C-C-Doppelbindung ungesättigter Fettsäuren, aufzuzeigen. Dadurch wird das Spektrum am Chemieprodukten auf der Basis heimischer Öle mit ihrem sehr hohen Anteil an ungesättigten Fettsäuren (> 90 %) erheblich erweitert.“

Dieses Zitat spiegelt sehr gut die Intention meiner Arbeit wieder. Deren Ziel war es nämlich, ein Verfahren zur Nutzung der olefinischen Doppelbindung in ungesättigten Fettsäuren und deren Derivaten zu entwickeln. Durch die Hydroformylierungsreaktion, einer Addition von Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff an die olefinische Doppelbindung unter Bildung eines Aldehydes, sollte die Doppelbindung der Fettsäurekette aufgewertet und für weitere Reaktionen nutzbar gemacht werden (Abbildung 2-1).

Die Hydroformylierung ist eine seit 1938 bekannte Reaktion, von Otto Roelen eher zufällig entdeckt. (Bohnen 2002). Heute wird diese Reaktion zur Herstellung von Aldehyden, insbesondere aus kurzkettigen Alkenen (Ethen, Propen, Butene) im Maßstab mehrerer Millionen Jahrestonnen genutzt (van Leeuwen 2000).

Zum Erreichen meiner Ziele mussten folgende Fragestellungen beantwortet werden:

- Welcher Ausgangsstoff ist geeignet, in Reinheit muss er vorliegen?
- Welches Katalysatorsystem mit welchem Metall ist zweckmäßig, welche Liganden können genutzt werden?
- Gibt es Wechselwirkungen zwischen dem Katalysatorsystem und den Reaktionsmedien?
- Was kann gegenüber den vorhandenen Arbeiten von Fell (Fell 1995), Warwel (Warwel 2001) und Behr (Behr 1991) zu anderen oder besseren Ergebnissen führen?

2. Zielsetzung

- Können ionische Flüssigkeiten einen Beitrag zur Reaktionsführung leisten?

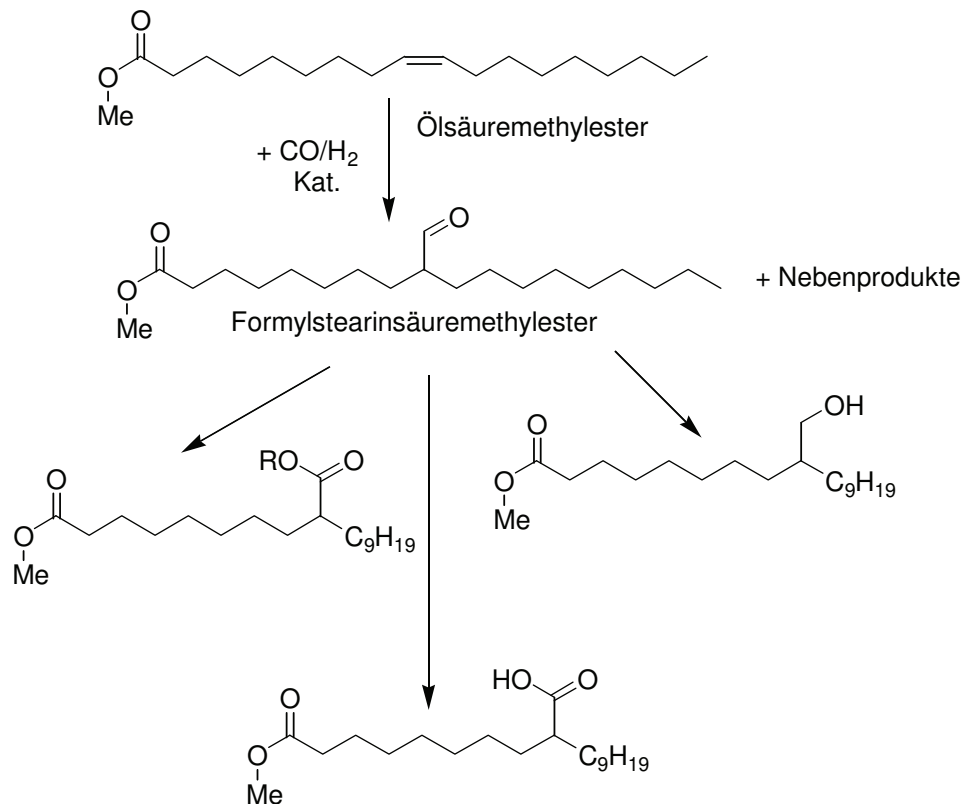


Abbildung 2-1: Schema der Hydroformylierung von Ölsäuremethylester und mögliche Folgeprodukte

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Nachwachsende Rohstoffe

Zu den heimischen nachwachsenden Rohstoffen zählen land- und forstwirtschaftlich erzeugte Produkte, diese dienen grundsätzlich mehreren Zwecken. Neben der Befriedigung von Grundbedürfnissen durch Nahrung, Heiz- und Baumaterialien sind insbesondere Pflanzen als Rohstoffe für die chemische Industrie wichtige landwirtschaftliche Produkte. Nachwachsende Rohstoffe werden als Produkte definiert, die land- oder forstwirtschaftlich erzeugt wurden und einer Verwendung im Nichtnahrungsbereich zugeführt werden. Öle und Fette sind Triglyceride verschiedener Fettsäuren (Abbildung 3-1). Dabei werden drei gleiche oder verschiedene Fettsäuren jeweils mittels einer Esterbindung an ein Glycerinmolekül gebunden. Feste Triglyceride nennt man Fette, Beispiele hierfür sind Talg und Kokosfett. Der Anteil an gesättigten Fettsäureresten, d.h. Fettsäuren ohne eine olefinische Doppelbindung, ist dabei besonders hoch. Flüssige Triglyceride nennt man Öle, ihr Aggregatzustand ist bedingt durch den hohen Anteil an ungesättigten Fettsäureresten. Der Verwinkelung ihrer Doppelbindung wegen sind ungesättigte Fettsäureketten sperriger als gesättigte.

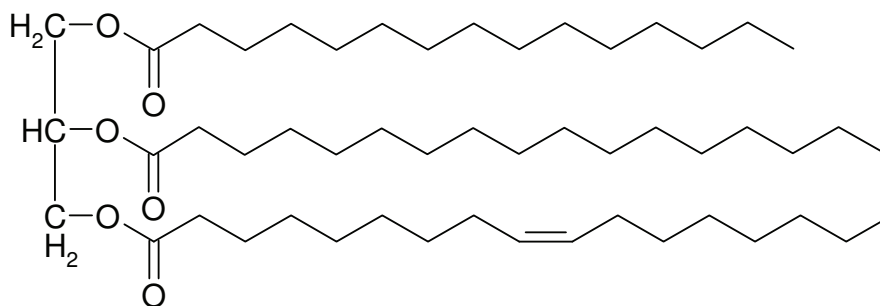


Abbildung 3-1: Beispiel eines Triglycerides

Je nach gewünschtem Produkt und nach dem erforderlichen Grad der Verzweigung lassen sich verschiedene ungesättigte Öle und Fette chemisch nutzen (Abbildung 3-2). Dabei ist der Anteil von ungesättigten Fettsäuren in Ölsaaten wie Raps, Lein, Sonnenblume oder Soja so verschieden, dass die genaue Auswahl des Öles jeweils sehr sorgfältig erfolgen muss. Sonnenblumen- oder Rapsöl können zum Beispiel einen Anteil ungesättigter Fettsäuren von über 90 % enthalten. Es existieren auch schon in großen Mengen industriell genutzte Pflanzen, die durch spezielle Züchtung einen sehr hohen Anteil (> 95 %) an Öl-

3. Theoretische Grundlagen

säure im Fettsäurespektrum aufweisen (siehe Tabelle 3-1). Synthesemethoden können allerdings nur dann einen wirtschaftlichen Erfolg bringen, wenn, wie etwa bei Tensiden, Produktgemische erwünscht oder zumindest akzeptabel sind, oder wenn Synthesen aus Gemischen zu einem reinen Produkt führen.

Gerade das letztgenannte Ergebnis ist bei den natürlichen Rohstoffen wie Pflanzenölen, die ein gewisses Spektrum an Varianz haben, sehr schwer zu erreichen. Durch die Auswahl des richtigen Produktes lassen sich diese Rohstoffe jedoch hervorragend einer stofflichen Verwertung zuführen.

	Ölsäure C18:1	Linolsäure C18:2	Linolensäure C18:3	Stearinsäure C18:0	Palmitinsäure C16:0
High Oleic Sunflower Oil	85 - 96 %	3 - 10 %	0 %	2 %	4 %
High Oleic Rape Seed Oil	78 - 85 %	6 - 10 %	3 %	1 - 2 %	4 %
Sojaöl	17 - 25 %	48 - 58 %	5 - 11 %	3 - 5 %	9 - 13 %
00-Raps	57 - 60 %	19 - 22 %	10 %	1 - 2 %	4 %
Olivenöl	73 - 78 %	9 - 11 %	0 - 1 %	3 - 5 %	10 %

Tabelle 3-1: Fettsäurespektrum verschiedener Ölpflanzen (aus: Deutsches Lebensmittelbuch 2009)

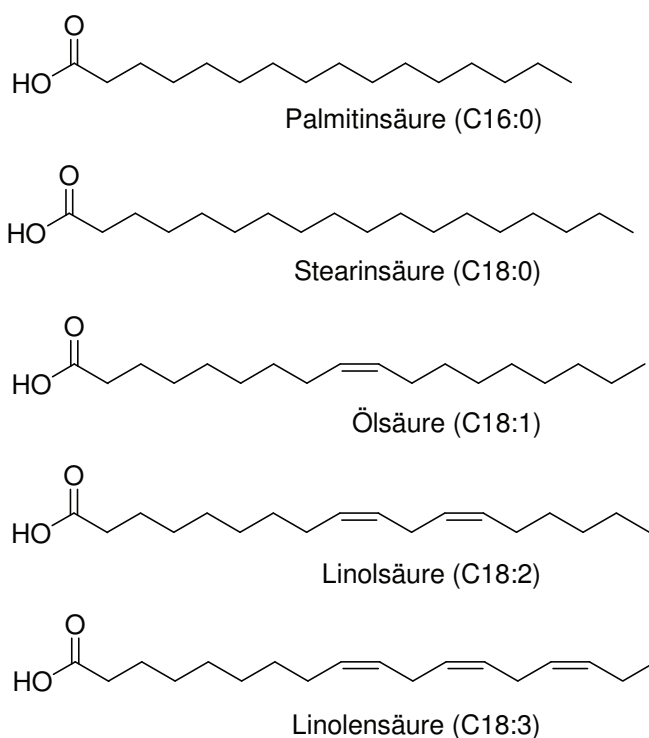


Abbildung 3-2: Verschiedene Fettsäuren

An den Doppelbindungen einfach oder mehrfach ungesättigter Fettsäuren sind bisher hauptsächlich Oxidationsreaktionen wie Epoxydierungen oder Oxidative Spaltung sowie Olefinmetathese und Additionsreaktionen bekannt (Biermann 2000).

So entstehen bei industrieller Epoxydierung von natürlichen ungesättigten Fetten und Ölen Epoxypolyolester für Lacke. Die Olefinmetathese ungesättigter Fettsäuren ergibt nach weiteren Reaktionsschritten u.a. Dicarbonsäuren, Epoxy-, Keto-, Formyl- und Dihydroxyfettsäuren (Eierdanz 1996). Derartige industriell genutzte Reaktionen laufen alle an ω -ungesättigten Fettsäuren ab, deren C-C-Doppelbindung für eine chemische Reaktion günstig am Ende der Fettsäurekette liegt. Beispielsweise ergibt die Hydroformylierung von ω -ungesättigten Fettsäuren Edukte zur Herstellung von für die Tensidindustrie wertvollen Fettalkoholen. Intern ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate werden bisher nur als Ausgangsstoffe für die Olefinmetathese genutzt. Dabei bieten die Doppelbindungen intern ungesättigter Fettsäuren ein hohes Potential zur Funktionalisierung. Eine direkte Umsetzung von intern ungesättigten Fettsäuren oder gar deren Edukten, den Ölen, zu anspruchsvollen chemischen Zwischenprodukten stellt ein interessantes Gebiet zur Verwendung heimischer nachwachsender Rohstoffe dar.

3.2 Hydroformylierung

Die Hydroformylierung oder Oxosynthese wird großtechnisch genutzt, um Alkene in Aldehyde zu überführen. Der Name Hydroformylierung hat seinen Ursprung in der Tatsache, dass formal ein Wasserstoffatom und eine Formylgruppe an eine olefinische Doppelbindung addiert werden. Neben dem Olefin finden Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid als Edukte Verwendung, deren Gemisch als Synthesegas bezeichnet wird. Die Formylgruppe kann an beide Kohlenstoffatome der olefinischen Doppelbindung addiert werden. Bedingung dafür ist ein Katalysator, zumeist Rhodium oder Cobalt. Auf diesem Wege erhaltene lineare oder verzweigte Produkte werden als n- und iso-Aldehyde bezeichnet (Abbildung 3-3). Heute ist die Reaktion eine der wichtigsten metallhomogenkatalysierte Reaktion der Welt mit einem Jahresumsatz von mehreren Millionen Tonnen (Cornils 1994).

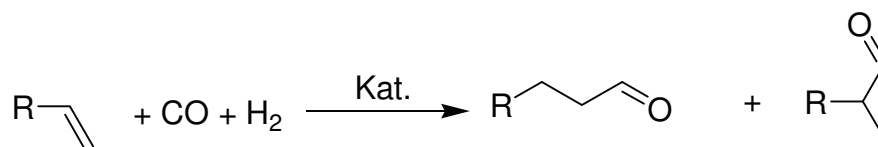


Abbildung 3-3: Beispiel einer Hydroformylierung

Grundsätzlich entstehen bei der Hydroformylierung zwei Additionsprodukte. Dabei wird bei den herkömmlichen Systemen die α -Stellung favorisiert, sodass in großen Teilen (> 80 %) ein 1-Alkanal entsteht. In kleineren Anteilen entstehen auch 2-Alkanale sowie durch die durch das Katalysatorsystem verursachte Isomerisierungen des Alkens (Verschiebung der Doppelbindung in Richtung Mitte der Kohlenstoffkette) weitere sekundäre Aldehyde (Abbildung 3-4). Durch die Wahl eines geeigneten Katalysatorsystems kann die Reaktion so beeinflusst werden, dass nur ein einziges Hydroformylierungsprodukt entsteht. Letztlich ist auch die Hydrierung eine Nebenreaktion der Hydroformylierung. Mit Auswahl eines geeigneten Katalysatorsystems ist es möglich die Nebenreaktionen darüber hinaus bis zu einem gewissen Grad unterdrücken.

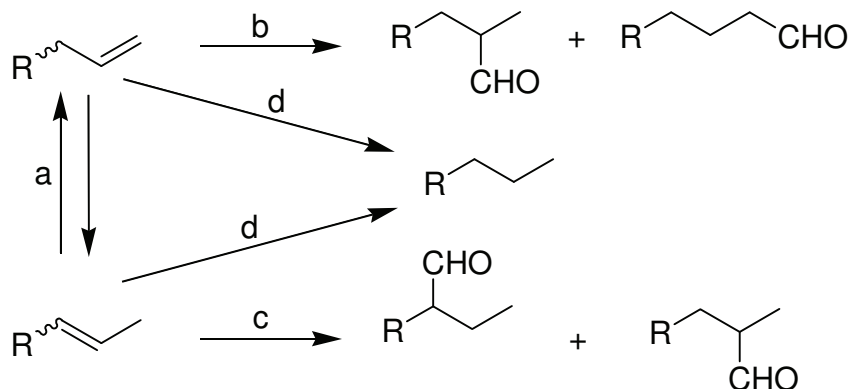


Abbildung 3-4: Hydroformylierung von Olefinen und Nebenreaktionen: a) Isomerisierung, b) Hydroformylierung eines terminalen Olefins, c) Hydroformylierung eines internen Olefins, d) Hydrierung zum Alkan

Wie eingangs erwähnt, sind Cobalt und Rhodium die Katalysatoren der Hydroformylierung. Diese liegen meist in Form von Salzen oder aber in Form von Metall-Ligand-Systemen vor und es wird in den meisten Fällen ein phosphorhaltiger Ligand benutzt (van Leeuwen 2000).

Die Hydroformylierung ist generell eine heterogene, also mehrphasige Reaktion, da zumindest eine flüssige und eine gasförmige Phase vorhanden sind. Darüber hinaus gibt es Systeme, in denen neben der gasförmigen Phase zwei flüssige Phasen vorkommen. Dabei werden das Katalysatormetall (meist als organisches Salz) und gegebenenfalls der Ligand in einem Lösungsmittel oder im Olefin selbst gelöst. Das Synthesegas wird dann entweder in einer Blasensäule oder durch einen Gaseintragsrührer in einem Druckreaktor in das Reaktionsgemisch eingebracht. Geschwindigkeitsbestimmend ist neben der eigentlichen Katalysereaktion, also der Addition von Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid auch die Gaslöslichkeit des Synthesegases sowie der Phasentransfer von gasförmig zu flüssig, in Mehrphasensystemen auch noch der Phasentransfer von flüssig zu flüssig. Nach Abschluss der Reaktion kann das Alkanal durch Destillation oder Rektifikation abgetrennt werden.

Bei wässriger zweiphasiger Reaktionsführung wird das Katalysatormetall in Form eines Salzes in Wasser zusammen mit einem Liganden, der unbedingt wasserlöslich sein muss, gelöst. Die Reaktion findet dabei auf Grund der Wasserlöslichkeit des Katalysatorsystems in der wässrigen Phase statt. Das Olefin muss recht kurzketig sein (regelmäßig nicht grö-

ber als C_5), da es zur Hydroformylierung in der wässrigen Phase in dieser auch löslich sein muss. Es wird in einem Rührkessel mit dem Synthesegas und der wässrigen Katalysatorlösung vermischt, im Anschluss an die Reaktion erfolgen die Phasentrennung, die Rektifikation des Alkanales und die Rückführung des nicht umgesetzten Olefins sowie der Katalysatorlösung. Wie in Abbildung 3-5 zu erkennen, ist Löslichkeit eines Olefins in Wasser sehr gering. Für Propen beträgt sie 0,06 mol/l, für Buten nur 0,01 mol/l.

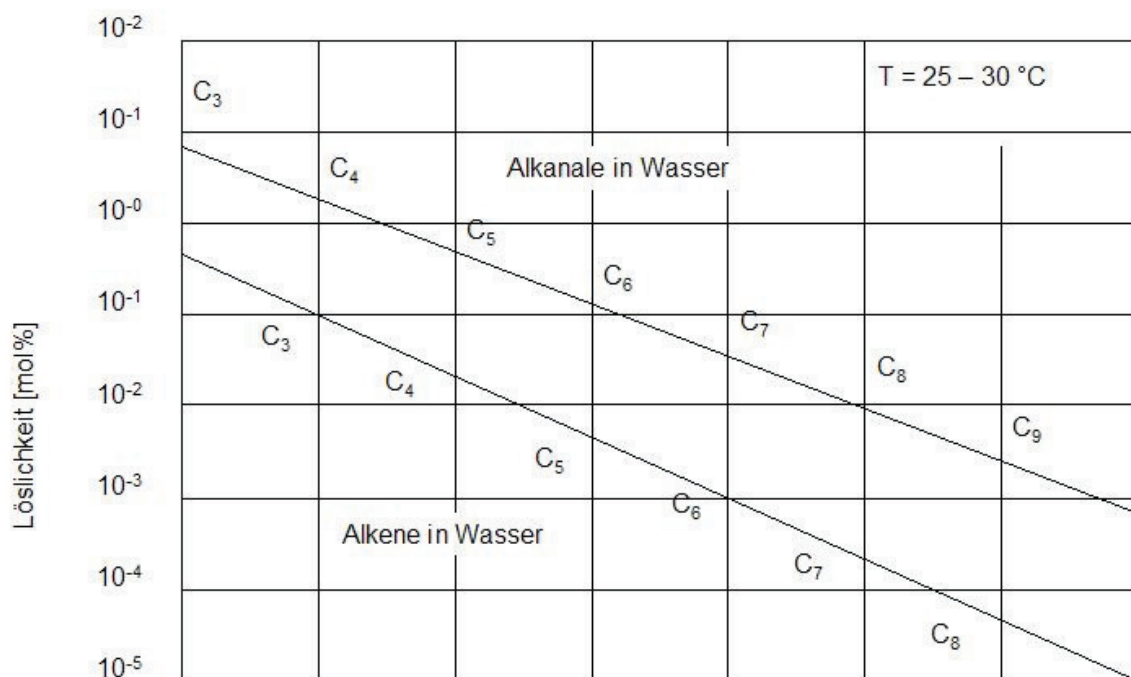


Abbildung 3-5: Löslichkeit von Olefinen und Aldehyden in Wasser (modifiziert nach Cornils 2005)

Bedingt durch die Löslichkeit der Edukte in Wasser ist die Hydroformylierung von langkettigen Olefinen wie ungesättigten Fettsäuren oder gar ungesättigten Ölen in Wasser ohne Lösungsvermittler wie Micellbildnern unmöglich. Die Micellen bewirken eine deutliche Erhöhung der Phasengrenzfläche, an der die Reaktion abläuft (Abbildung 3-6). Nach der Reaktion trennt sich das Produkt auf Grund der schlechten Löslichkeit in Wasser von der wässrigen Phase (Abbildung 3-7). Diese Methode wurde auch schon zur Hydroformylier-

3. Theoretische Grundlagen

ung von Fettstoffen verwendet, allerdings ausschließlich bei sehr hohen Drücken von über 200 bar (Fell 1995).

Eine weitere Möglichkeit zur Umsetzung von langkettigen Olefinen ist Verwendung von thermisch abhängigen Zweiphasensystemen. Dabei wird ein Lösungsmittel, z. B. Propylencarbonat, für das Katalysatorsystem verwendet, das mit dem Produkt/Edukt bei Raumtemperatur nicht mischbar, bei Reaktionstemperatur hingegen gut mischbar ist (Behr 2002).

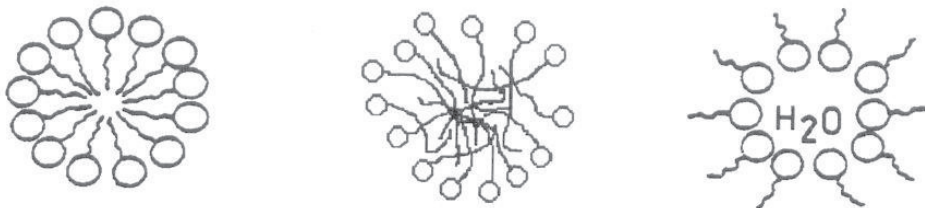


Abbildung 3-6: Micellformen in Wasser (entnommen aus: Dwars 2005)

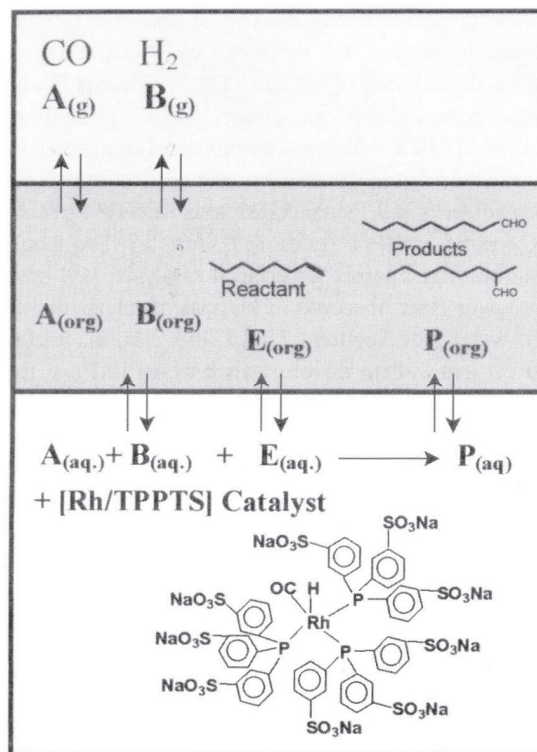


Abbildung 3-7: Hydroformylierung im Mehrphasensystem (Cornils 2005)

Die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten (siehe Abschnitt 3.3) als Katalysatorphase ist auch bereits etabliert (Brasse 2000). Die ionische Flüssigkeit, nicht oder schlecht mischbar mit dem Olefin bzw. dem Alkanal, löst das ionische Katalysatorsystem. In der Reaktion werden die ionische und die organische Phase vermischt, das Synthesegas wird eingetragen. Bei dieser Reaktionsführung ist von Vorteil, dass die ionische Flüssigkeit, je nach Charakter, bei Reaktionstemperatur meist deutlich weniger viskos ist als bei Raumtemperatur. Dies erleichtert sowohl die Durchmischung während der Reaktion als auch die spätere Handhabung des Reaktorbehälters bei der Trennung der Phasen. Nach der Reaktion entmischen sich die Phasen, die Produktphase kann dann leicht abgetrennt werden.

3.3 Ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten sind Stoffe, bestehend aus meist organischen, aber auch anorganischen Ionen, die *per definitionem* bei einer Temperatur von unter 100 °C flüssig sind. Dies wird meist durch die Größe der Ionen beeinflusst, die meist zu sperrig sind oder deren Ladungsverteilung zu groß ist, um eine Kristallstruktur zu bilden. Gemessen an der Anzahl-Anzahl der möglichen Kat- und Anionen, gibt es eine enorme Anzahl theoretischer Möglichkeiten ionische Flüssigkeiten zu bilden. Jede ionische Flüssigkeit hat andere physikalische Eigenschaften wie Schmelzpunkt, Viskosität, Lösungseigenschaften, Toxizität etc. Somit können theoretisch ionische Flüssigkeiten für eine sehr große Zahl verschiedener Anwendungen entwickelt werden.

Ionische Flüssigkeiten können sehr gut über das Kation definiert werden. So gibt es Verbindungen auf Basis von Imidazolium, Pyrrol, Pyridin und quartären Ammoniumsalzen (Abbildung 3-8). Die Derivatisierung der Zentralküle liefern zudem weitere Möglichkeiten für Kationen

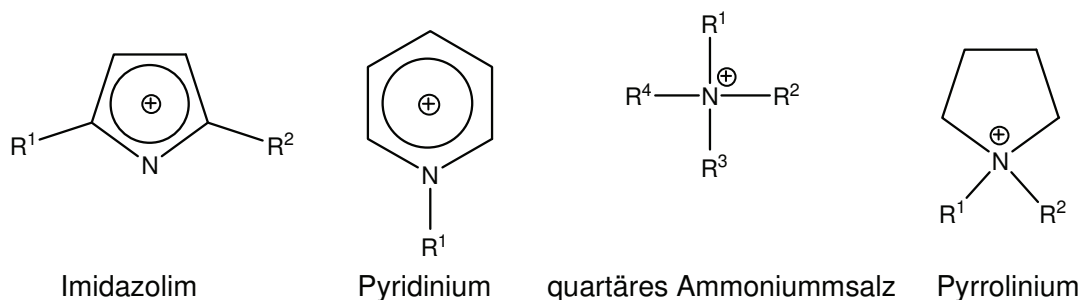


Abbildung 3-8: Verschiedene Kationen ionischer Flüssigkeiten

Als Anionen kommen sowohl anorganische Ionen wie PF_6^- , BF_4^- oder Halogenide als auch organische Ionen wie Ethylsulfat, Methylsulfat oder Tosylat (Abbildung 3-9) in Frage.

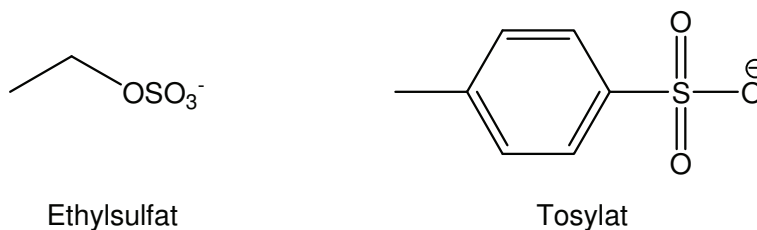


Abbildung 3-9: Verschiedene Anionen ionischer Flüssigkeiten

Wegen ihres ionischen Charakters gelten ionische Flüssigkeiten als Substanzen mit nahezu keinem Dampfdruck. Sie sind allerdings unter extremen Bedingungen destillierbar, auch wurde schon von Destillationen verschiedener ionischer Flüssigkeiten berichtet (Earle 2006). Es ist allerdings davon auszugehen, dass nicht einzelne Ionen, sondern Ionencluster eine Rolle spielen. Da ionische Flüssigkeiten quasi keinen Dampfdruck haben, gibt es auch keine messbare Gasphase. Es liegt die Annahme nahe, dass bei normalen Reaktionsbedingungen die ionische Flüssigkeit tatsächlich als Flüssigkeit vorliegt. Dies macht sie für die Industrie als Ersatz für brennbare Lösungsmittel interessant. In einem industriell genutzten Prozess werden ionische Flüssigkeiten bereits verwendet. Dabei handelt es sich um den BASIL-Prozess der BASF, in dem in einem kontinuierlichen Prozess entstehende Säure durch 1-Methylimidazol abgefangen wird und eine ionische Flüssigkeit entsteht. Durch die Unmischbarkeit mit dem Reaktionsgemisch kann diese leicht entfernt werden (BASF 2004).

Ein weiteres Beispiel für die Nutzung von ionischen Flüssigkeiten in kontinuierlichen Prozessen, diesmal allerdings als Katalysatorträger und noch nicht industriell angewendet, ist der supported ionic liquid process (SILP). Dabei wird der Übergangsmetallkatalysator-komplex in einer ionischen Flüssigkeit gelöst und diese dann als dünne Schicht auf porösem Material aufgebracht. Die Reaktion findet in der Gasphase statt. Mögliche Anwendungen sind Hydrierung, Hydroformylierung, Heck-Reaktionen sowie Hydroaminierungen (Riisager 2005).

Die erste entdeckte und 1914 publizierte ionische Flüssigkeit war Ethylammoniumnitrat (Walden 1914). In den folgenden Jahrzehnten wurden ionische Flüssigkeiten eher der Betrachtung aus elektrochemischer Sicht unterzogen, bis 1983 mit der Synthese von Chloroaluminatschmelzen (Scheffler 1983) als nicht wässrige und polare Lösungsmittel für Übergangsmetallkomplexe die ersten ionischen Flüssigkeiten mit breitem Anwendungsspektrum entdeckt wurden. Diese Verbindungen waren jedoch höchst empfindlich, schon geringe Spuren von Wasser führten zur Hydrolyse und Zersetzung. 1992 wurden die ersten wasserunempfindlichen, weil hydrolysestabilen ionischen Flüssigkeiten publiziert (Wilkes 1992). Somit standen ionischen Flüssigkeiten fortan auch für Verwendungen außerhalb geschlossener Systeme zur Verfügung.

Wie schon oben angemerkt stehen nahezu unendlich viele Möglichkeiten der Kat- und Anionen-Kombination zur Verfügung. Ionische Flüssigkeiten gelten als „green solvents“, also als umweltverträgliche Lösungsmittel, da sie z. B. volatile organische Lösungsmittel ersetzen können. Sie sollten sie neben ihrer allgemeinen Eigenschaft als Substituent eines Lösungsmittels auch umweltfreundliche, zumindest jedoch nicht umweltschädliche Stoffeigenschaften aufweisen. Im Rahmen der Entwicklung umweltfreundlicher ionischer Flüssigkeiten

sigkeiten lag der Einsatz bekannter biologisch abbaubarer Stoffe für An- oder Kationen nahe. Ein Beispiel für die Verwendung in Kationen ist die AMMOENG™ - Reihe der Firma Solvent Innovations (Abbildung 3-10). Hier werden Fettsäure- und Polyethylenglykolketten in die Struktur des quartären Amins des Kations eingebaut, wodurch eine gute biologische Verträglichkeit erreicht wird. Chlorid- oder wie hier im Beispiel Ethylsulfationen als Anionen sind ebenfalls nicht umweltschädlich.

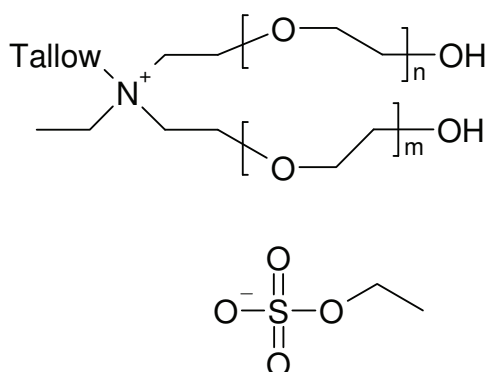


Abbildung 3-10: Ammoeng 102

Ionische Flüssigkeiten können also umweltfreundliche Alternativen zu organischen Lösungsmitteln sein, ebenso können sie in einem Mehrphasensystem als Katalysatorträger dienen. In der Biokatalyse wie auch in der Chemokatalyse können sie in den nächsten Jahren zunehmend an Bedeutung gewinnen (Wasserscheid 2007).

Dennoch sind ionische Flüssigkeiten längst noch nicht die Lösung aller Probleme, sondern bergen stattdessen selbst einige noch zu überprüfende problematische Aspekte. Die langfristige Toxizität der „green solvents“ ist größtenteils noch ungeklärt beziehungsweise hat sich erwiesen, dass einige mögliche An- oder Kationen ökotoxisch sind. So weisen unter anderem längere Alkylketten eine Aquatoxizität auf.

Zwei weitere Probleme sind die noch zu hohen Produktionskosten und die bei vielen ionischen Flüssigkeiten mangelnde Beständigkeit gegenüber Wasser und Hitze.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Allgemeines

Definition von Umsatz, Ausbeute und n-/iso-Selektivität:

$$\text{Umsatz} = \frac{n_{i,0} - n_i}{n_{i,0}}$$

mit

$n_{i,0}$ = Stoffmenge der Komponente i zum Reaktionsbeginn

n_i = Stoffmenge der noch vorhandenen reagierten Komponente i

$$\text{Ausbeute} = \frac{n_k - n_{k,0}}{n_{i,0}}$$

ist die während der Reaktion aus dem Ausgangsstoff i gebildete Menge eines Reaktionsproduktes k . Die Ausbeute ist immer stoffbezogen, im weiteren Verlauf bezieht sie sich auf die gebildeten Aldehyde,

mit

$n_{i,0}$ = Stoffmenge der Komponente i zum Reaktionsbeginn

$n_{k,0}$ = Stoffmenge des Reaktionsproduktes zum Reaktionsbeginn

n_k = Maximal mögliche Stoffmenge des Reaktionsproduktes

$$\text{n - Selektivität} = \frac{n_A - n_{A,\text{iso}}}{n_A}$$

mit

n_A = Menge der Aldehyde im Produkt

$n_{A,\text{iso}}$ = Menge der iso-Aldehyde im Produkt

Sämtliche Versuche wurden mindestens einmal reproduziert, alle angegebenen Ergebnisse sind also Mittelwerte aus mindesten zwei Reaktionen.

4.2 Homogene Hydroformylierung*

Die Hydroformylierung ist eine metallkatalysierte Reaktion. Gängige Metalle sind dabei Cobalt und Rhodium in Form von ionischen Verbindungen (anorganische und organische Salze). Die katalytische Aktivität von Cobalt tritt erst bei relativ hohen Reaktionstemperaturen auf, während Rhodium auch schon bei niedrigen Reaktionstemperaturen katalytisch wirkt. Gerade bei hitzesensitiven Verbindungen wie längerkettigen oder verzweigten Olefinen, substituierten Alkenen oder bei hitzeempfindlichen Lösungsmitteln wie ionischen Flüssigkeiten ist die Verwendung des im Vergleich zum Cobalt teureren Rhodiums sinnvoll (Tabelle 4-1). Bei Katalysen mit Rhodium erhält man zudem weniger Nebenprodukte, da die Reaktion selektiver als mit Cobalt läuft.

	Cobalt	Rhodium
Selektivität	Niedrig	Hoch
Aktivität	Niedrig	Hoch
Starttemperatur der Katalyse	Hoch	Niedrig
Preis [Metall; US-\$ / kg][†]	40	45000

Tabelle 4-1: Cobalt und Rhodium im Vergleich

Die Reaktion selbst findet entweder in einem inerten organischen Lösungsmittel oder gar im Edukt selbst statt. Dabei dienen Cobalt- und Rhodiumverbindungen als Katalysatoren. Durch die Zugabe von Liganden, meist Phosphine oder Phosphonite, können die Selektivität und Aktivität der Katalysatorsysteme deutlich erhöht werden (Kamer 2000).

Zu Beginn der Versuche wurden kurz- bis mittelkettige Olefine (C₅-C₁₂) eingesetzt, um bestehende Katalysatorsysteme zu verifizieren und neue Systeme zu erproben.

Für die ersten Versuche wurde ein Olefin als Modellsubstanz ausgesucht, dabei fiel die Wahl auf 1-Dodecen **1** (Abbildung 4-1).

* Es ist bekannt, dass die Hydroformylierung keine homogene Reaktionsführung erlaubt, da neben der Gasphase auch eine feste oder flüssige Katalysatorphase notwendig ist. Im allgemeinen Sprachgebrauch bezieht sich daher der Begriff homogen auf den Reaktionsansatz. Nach Durchmischung aller flüssigen Komponenten (Lösungsmittel, Edukt, Katalysatorlösung) erhält man einen homogenen Reaktionsansatz. Der Begriff heterogene Hydroformylierung bezeichnet nach dieser Definition die Verwendung einer zweiten flüssigen Phase im Reaktionsansatz, zum Beispiel einer ionischen Flüssigkeit, die sich im Edukt bei Raumtemperatur nicht löst.

[†] Preis am 07. Januar 2009, gerundet. Rhodumpreise unterliegen weltmarktbedingten Schwankungen

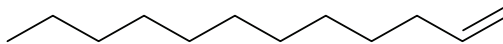


Abbildung 4-1: 1-Dodecen 1

Für diese Wahl gab es mehrere Gründe: 1-Dodecen ist ein im Vergleich zu den in der Literatur häufig verwendeten Olefinen wie Penten, Hexen oder Octen (Behr 2003, 2004, 2005) langkettiges Alken, das von der Reaktivität her eher einem ungesättigten Fettsäurerest entspricht als Penten oder Octen. Des Weiteren war durch Vorarbeiten am Institut (Paetzold 2003) 1-Dodecen als Reaktionspartner in der Hydroformylierung bekannt. Mit 1-Dodecen wurden sowohl erste Erfahrungen in der Hydroformylierung an sich als auch in der Reaktionsführung gesammelt, Katalysatorsysteme wurden erst an 1-Dodecen getestet, um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten.

Auch, dass die entstehenden Tridecanale weniger flüchtig und geruchsintensiv sind als die Reaktionsprodukte kurzkettiger Olefine, spielte bei der Entscheidung für 1-Dodecen eine Rolle.

4.2.1 Hydroformylierung von 1-Dodecen mit Triphenylphosphin

An 1-Dodecen **1** wurde mit einem einfachen Katalysatorsystem (Rhodiumdicarbonylacetylacetonat **2** und Triphenylphosphin (TPP) **3** in Toluol **4** als Lösungsmittel die Abhängigkeit der Reaktion von Temperatur und Konzentration des Katalysators untersucht.

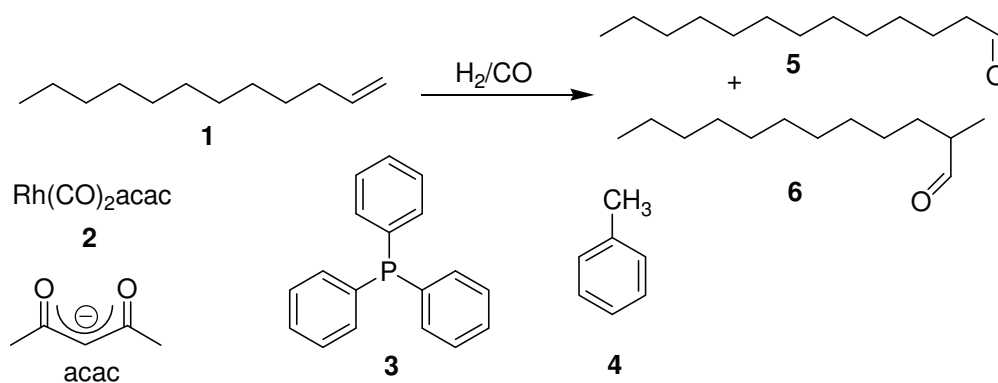


Abbildung 4-2: Hydroformylierung von 1-Dodecen in Toluol

Dabei entstanden regelmäßig zu ca. 70 % das lineare Tridecanal **5** und zu ca. 28 % das verzweigte 2-Methyldodecanal **6**. Als Nebenprodukte der Hydroformylierung können noch weitere Alkanale wie 3-Ethylnonanal, 4-Propyloctanal und 5-Butylheptanal vorkommen, allerdings wurden gaschromatographisch insgesamt an weiteren Aldehyden nur Spuren deutlich unter 0,1 % gefunden. Als Konkurrenzreaktion zur Hydroformylierung gibt es die Hydrierung und die Isomerisierung. Demnach können als weitere mögliche Produkte Dodecan und Isomere des Dodecens gefunden werden. In den ersten Versuchen waren dies ca. 2 % an Dodecan.

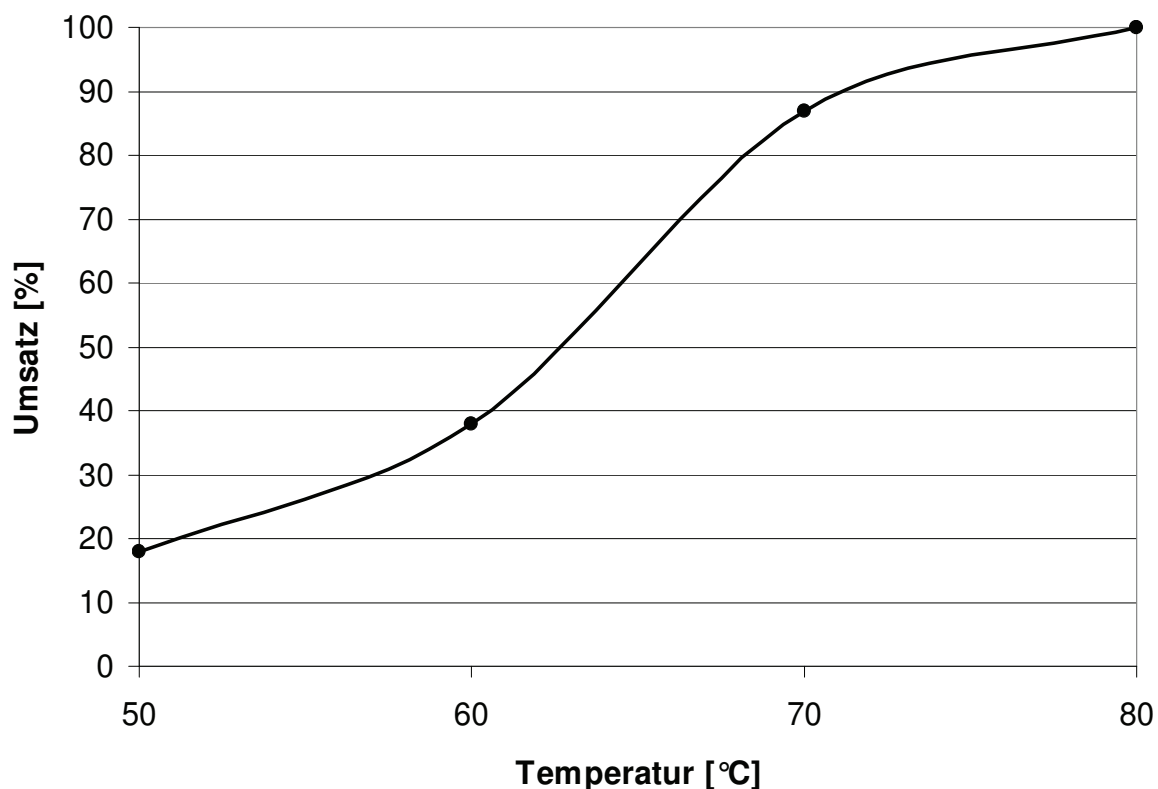


Abbildung 4-3: Umsatz-Temperatur-Diagramm der Hydroformylierung von 1-Dodecen in Toluol *

Durch die hohe Reaktionszeit von 5 Stunden und den recht niedrigen Temperaturen von 50 – 80 °C wurde bei diesen ersten Versuchen eine Aldehydausbeute von mehr als 99 % erreicht (Abbildung 4-3). Dabei konnten nur das lineare Tridecanal und das 2-Methyldodecanal gefunden werden. Höhere Temperaturen führten zu keiner weiteren Veränderung der Ergebnisse. Ausgehend von diesen Ergebnissen wurde als Reaktionstemperatur für die weiteren Versuche mit 1-Dodecen 80 °C gewählt.

In einem nächsten Schritt wurde die Veränderung der Aldehydausbeute bei Variation des molaren Verhältnisses von Rhodium zu Phosphor (im Liganden) betrachtet.

* 2,25 µmol $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ als Lösung in 0,5 ml Toluol; 11,25 µmol PPh_3 als Lösung in 0,5 ml Toluol, 6,5 ml Toluol abs., 22,5 mmol (5 ml) 1-Dodecen, $p = 60$ bar, $t = 5$ h; Mittelwert aus zwei Reaktionsergebnissen

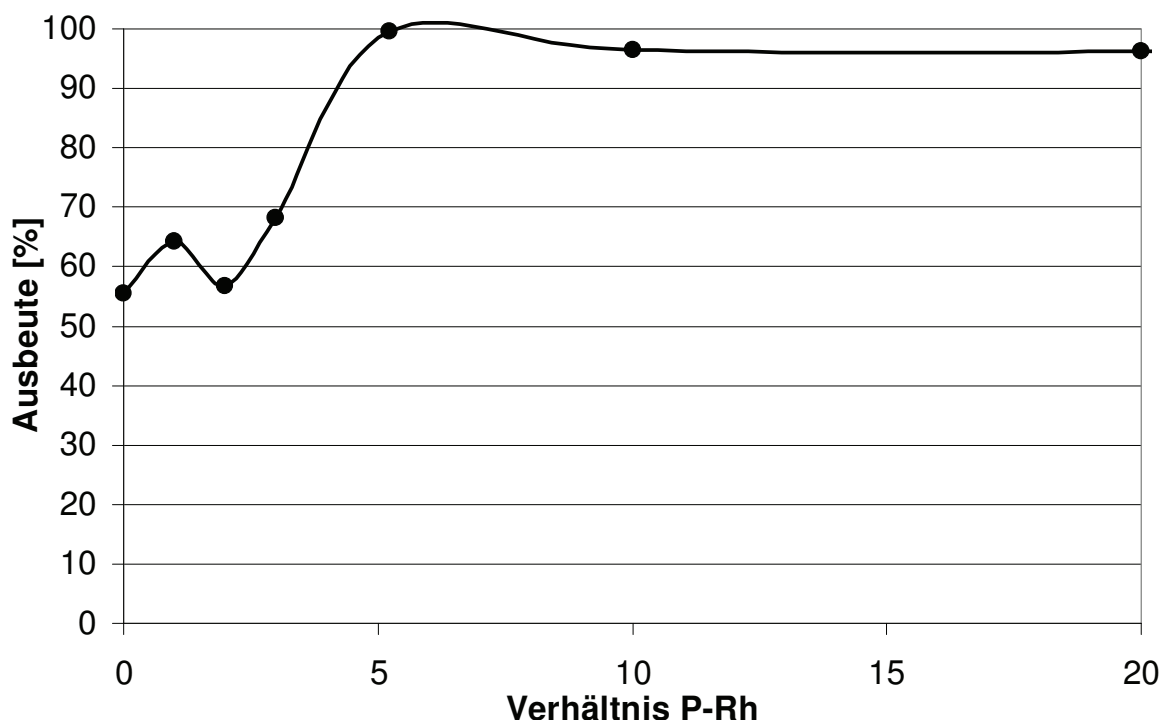


Abbildung 4-4: Diagramm von P-Rh-Verhältnis zu Ausbeute an Aldehyden der Hydroformylierung von 1-Dodecen in Toluol*

In der Abbildung 4-4 ist deutlich zu erkennen, dass zwischen einem Rhodium-Phosphor-Verhältnis von null bis eins zu fünf eine deutliche Steigerung der Ausbeute bis nahezu 100 % stattfand.

Neben Ausbeute und Umsatzes ist auch die n/iso-Selektivität wichtig für die Bewertung der Reaktion. Wie aus Abbildung 3-4 zu entnehmen ist, kann eine Vielzahl von Reaktionsprodukten entstehen. Bei der Hydroformylierung linearer Olefine ist meist der n-Aldehyd das gewünschte Produkt. Das Verhältnis von linearen zu isomeren Produkten wird als n/iso-Verhältnis angegeben. Dieses lässt sich durch Temperatur, vor allem aber durch die Wahl des Liganden und das Rhodium-Phosphor-Verhältnis steuern.

* 2,25 μmol $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ als Lösung in 0,5 ml Toluol; 0 – 45 μmol PPh_3 als Lösung in 0 - 2 ml Toluol, Zugabe von Toluol abs. bis Gesamtvolumen von 7,5 ml erreicht, 22,5 mmol (5 ml) 1-Dodecen, p = 60 bar, t = 1 h, T = 80 °C; Mittelwert aus zwei Reaktionsergebnissen.

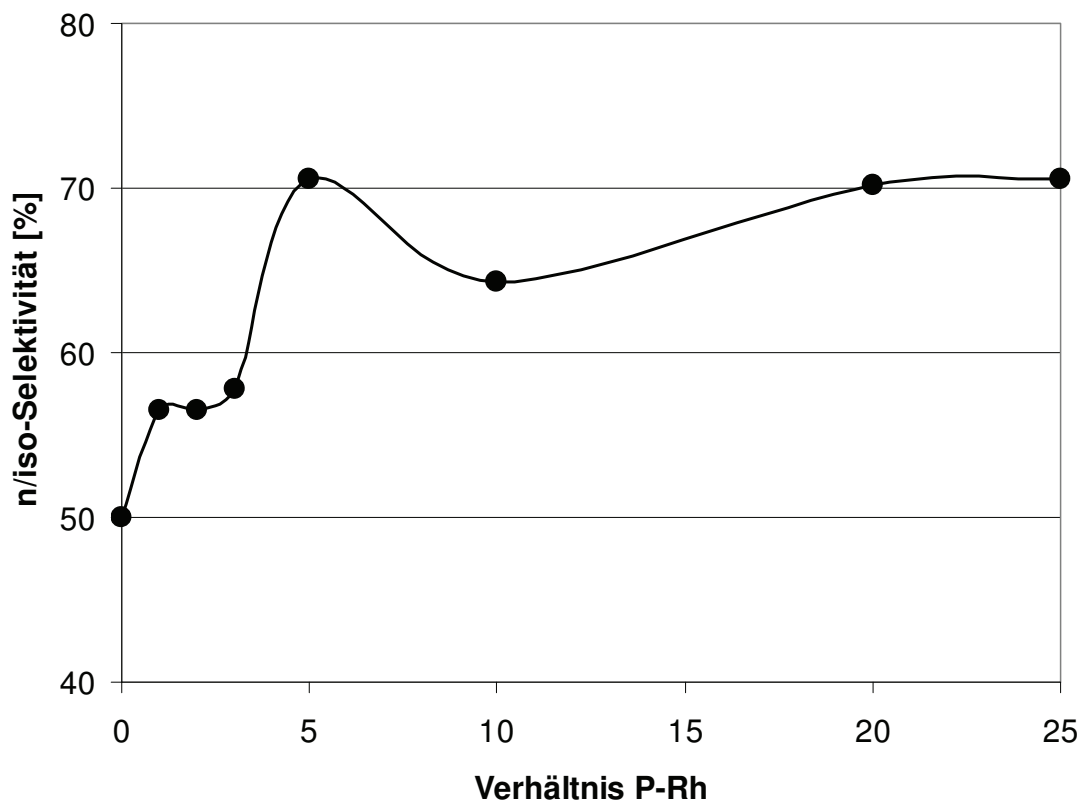


Abbildung 4-5: Verhältnis von Phosphor zu Rhodium aufgetragen gegen das n/iso-Verhältnis bei der Hydroformylierung von 1-Dodecen in Toluol^{*}

Bei einem Rhodium-Phosphor-Verhältnis von 1:5 wurde mit 72 % n-Aldehyd und 28 % iso-Aldehyd das Maximum des n/iso-Verhältnisses erreicht (Abbildung 4-5). Als Schlussfolgerung dieser Versuchsreihe wurde für die weiteren Versuche ein Rhodium-Phosphor-Verhältnis von eins zu fünf gewählt. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird der Begriff n-Selektivität verwendet, dieser beschreibt den Anteil an n-Aldehyden an der Ausbeute (Bei-

^{*} 2,25 μmol $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ als Lösung in 0,5 ml Toluol; 0 - 45 μmol PPh_3 als Lösung in 0 - 2 ml Toluol, Zugabe von Toluol abs. bis Gesamtvolumen von 7,5 ml erreicht, 22,5 mmol (5 ml) 1-Dodecen, $p = 60$ bar, $t = 1$ h, $T = 80$ °C, Mittelwert aus zwei Reaktionsergebnissen.

4. Ergebnisse und Diskussion

spiel: 90 % n-Selektivität bedeuten, dass 90 % aller in dieser Reaktion gebildeten Aldehyde linear sind).

4.2.2 Hydroformylierung von 1-Dodecen mit verschiedenen Liganden

Nachdem die Versuchsparameter definiert waren, wurden als weitere Liganden Tri(n-Butyl)phosphin **7**, 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (DIPHOS) **8**, 2,2'-Bis((diphenyl-phosphino)methyl)-1,1'-binaphthyl (NAPHOS) **9**, Tri(tert.-Butyl)phosphin **10**, Tri-(ortho-tolyl)phosphin **11**, 1,2-Di-Diphenylphosphinoethen **12** sowie 1,1-Di-Diphenylphosphino-ethen **13** eingesetzt (Abbildung 4-6).

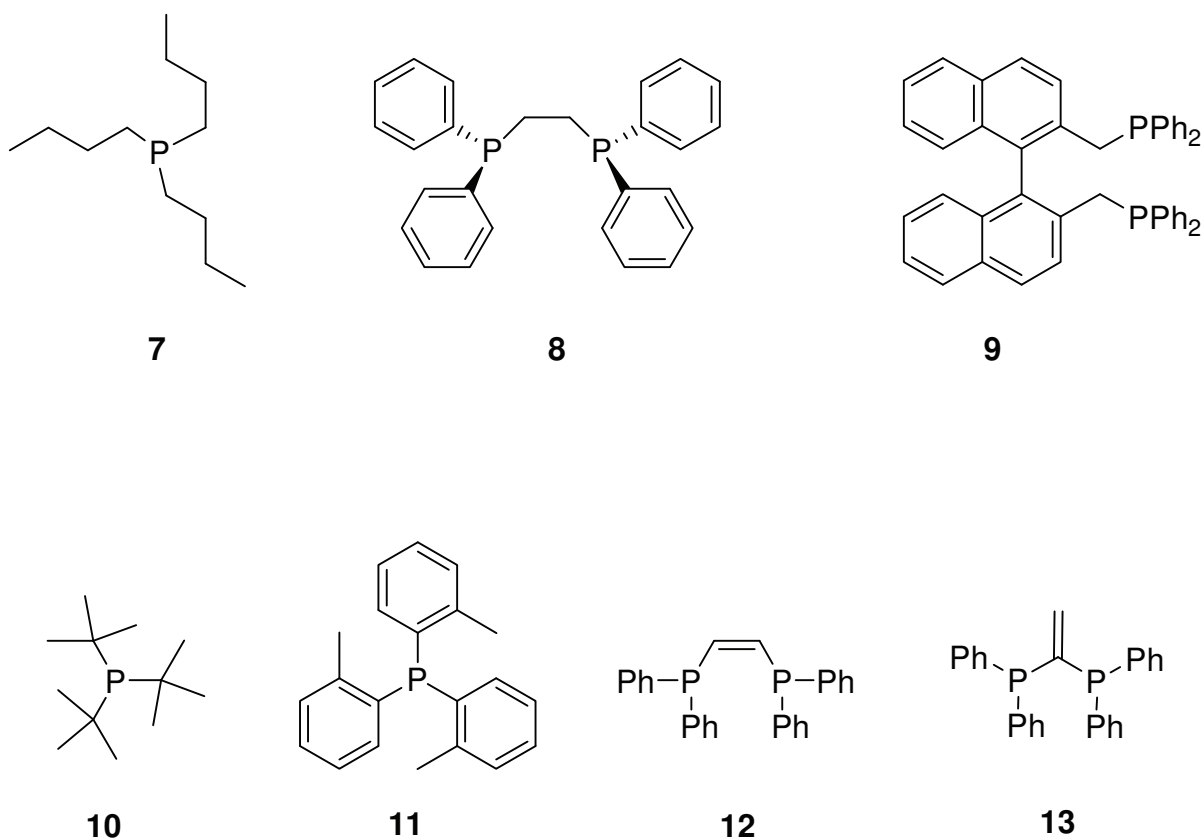


Abbildung 4-6: Liganden Tributylphosphin **7**, DIPHOS **8**, NAPHOS **9**, Tri-tert.-butylphosphin **10**, Tri-(ortho-tolyl)phosphin **11**, 1,2-Di-Diphenylphosphino-ethen **12**, 1,1-Di-Diphenylphosphino-ethen **13**

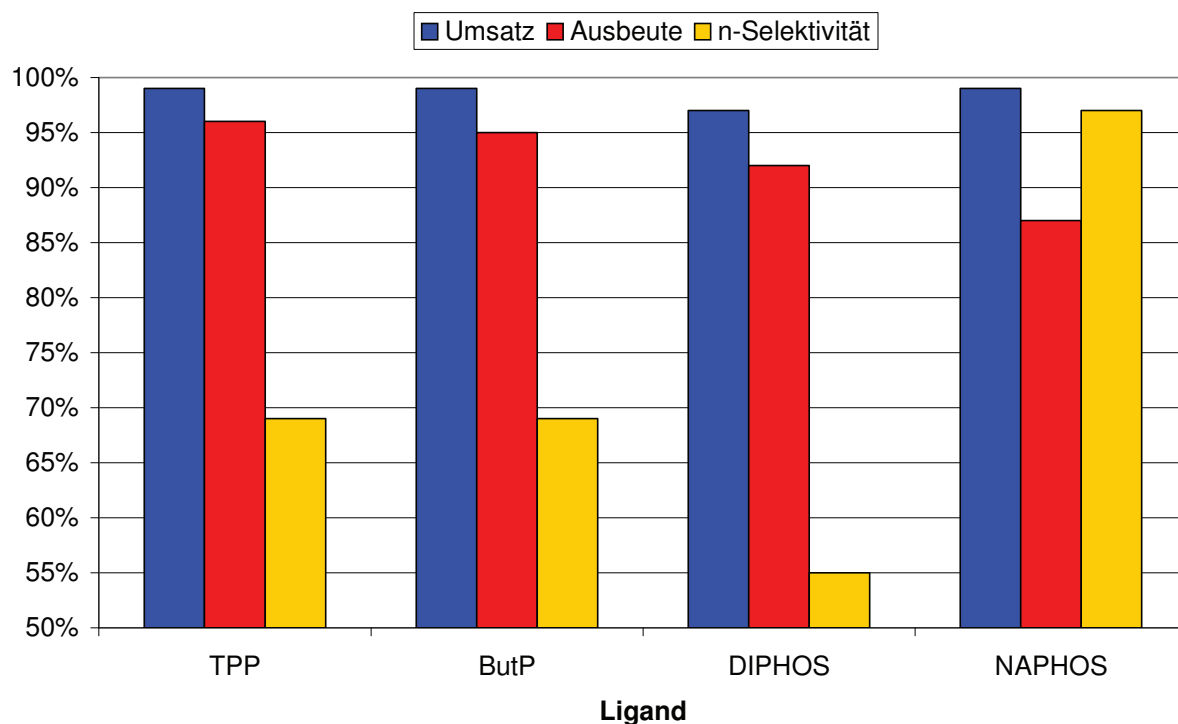


Abbildung 4-7: Hydroformylierung von 1-Dodecen in Toluol^{*}

Als Vergleichsligand in diesen Versuchen wurde Triphenylphosphin verwendet (Abbildung 4-7). Die Verwendung von Tributylphosphin, ergab keinen Unterschied zwischen diesem Liganden und Triphenylphosphin. Bei den zweikernigen Liganden DIPHOS und NAPHOS hingegen war sowohl im Vergleich zu Triphenylphosphin als auch untereinander eine große Differenz in den Ergebnissen zu beobachten. Während der Ligand DIPHOS im Umsatz und in der Ausbeute dem Vergleichsliganden nahezu in nichts nachstand, sank die Selektivität zum linearen Aldehyd auf 55 %. NAPHOS hingegen lieferte eine n-Selektivität von 97 %. Der Umsatz war hoch, lediglich die Ausbeute lag mit 87 % unter den einfachen Phosphinen.

Es stellte sich aber im Verlauf der Versuche heraus, dass die Reaktivität des Katalysatorsystems bei der Verwendung von zweikernigen Liganden deutlich unter der Verwendung von einkernigen Liganden lag (Abbildung 4-8). Das Maximum an Ausbeute, Umsatz und n-Selektivität ergaben sich bei Reaktionstemperaturen von 120 °C und Reaktionszeiten

^{*} 2,25 µmol Rh(CO)₂acac als Lösung in 0,5 ml Toluol; 11,25 µmol PPh₃ (TPP) **3** oder (nBut)₃P (ButP) **7** als Lösung in 0,5 ml Toluol bzw. 5,625 µmol DIPHOS **8** oder NAPHOS **9** in 0,5 ml Toluol, 22,5 mmol (5 ml) 1-Dodecen, p = 60 bar, t = 1 h / T = 80 °C bei TPP und ButP; t = 5 h / T = 120 °C bei DIPHOS und NAPHOS, Mittelwert aus zwei Reaktionsergebnissen.

4. Ergebnisse und Diskussion

von 5 h. Bei den Liganden Triphenylphosphin (TPP) und n-Butylphosphin (ButP) wurden diese Maxima schon bei 80 °C und einer Reaktionszeit von 1 h erreicht. Die anderen eingesetzten Phosphine lieferten deutlich schlechtere Ergebnisse als das Triphenylphosphin.

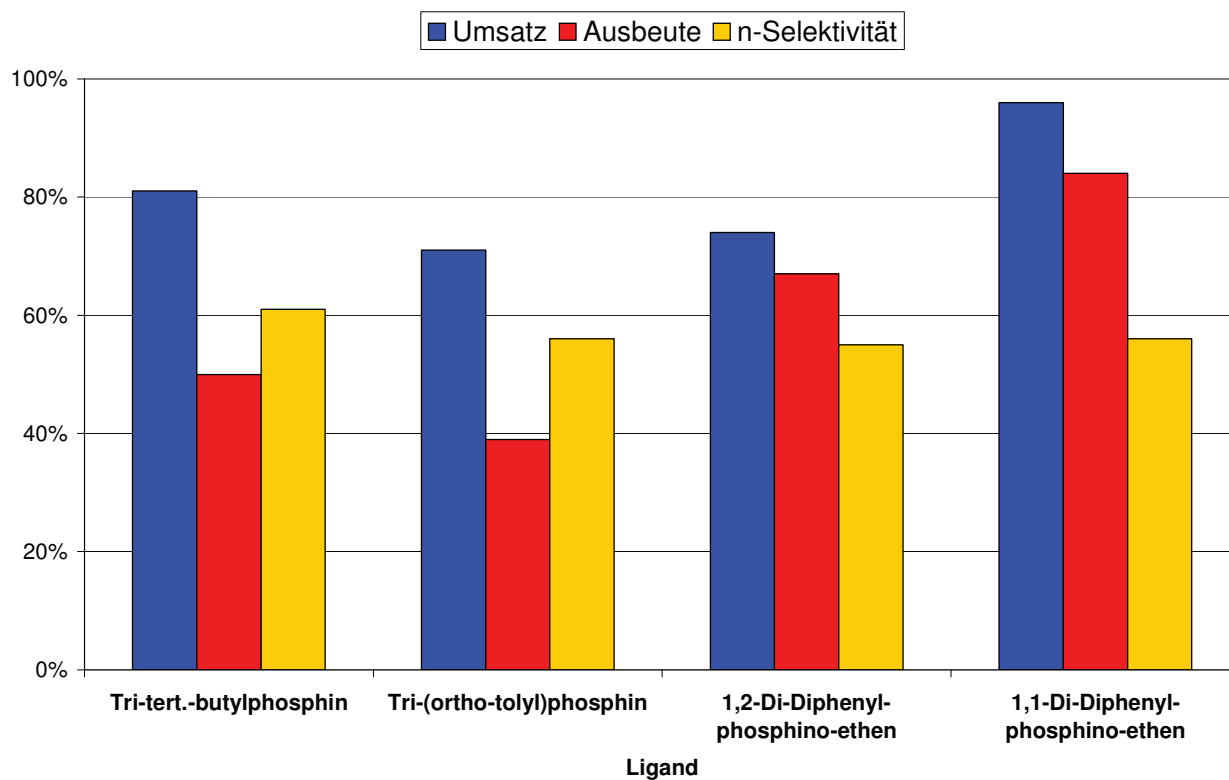


Abbildung 4-8: Hydroformylierung von 1-Dodecen in Toluol*

* 2,25 μmol $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ als Lösung in 0,5 ml Toluol; 11,25 μmol Tri-tert.-butylphosphin **10** oder Tri-(ortho-tolyl)phosphin **11** als Lösung in 0,5 ml Toluol bzw. 5,625 μmol 1-(Phenyl((Z)-2-(diphenylphosphino)-vinyl)phosphino)benzol **12** oder 1-(Phenyl(1-(diphenylphosphino)vinyl)-phosphino)benzol **13** in 0,5 ml Toluol, 22,5 mmol (5 ml) 1-Dodecen, $p = 60 \text{ bar}$, $t = 1 \text{ h}$ / $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ bei **10** und **11**; $t = 5 \text{ h}$ / $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$ bei **12** und **13**, Mittelwert aus zwei Reaktionsergebnissen.

4.2.3 Hydroformylierung mit BIPHEPHOS als Ligand

Ein angestrebtes Ziel dieser Arbeit war die Umsetzung ungesättigter Fettsäurederivate zu terminalen Aldehyden. Ein Ligand, der die Reaktion so zu steuern vermag, ist BIPHEPHOS **14** (Abbildung 4-10), ein Biphosphonit, welches 1993 erstmals von Cuny und Buchwald beschrieben (Cuny 1993) wurde. Weitere Arbeiten zu diesem Liganden wurden von Arno Behr angefertigt, der unter anderem trans-4-Octen zu n-Nonanal hydroformylierte (Behr 2003) (Abbildung 4-9).

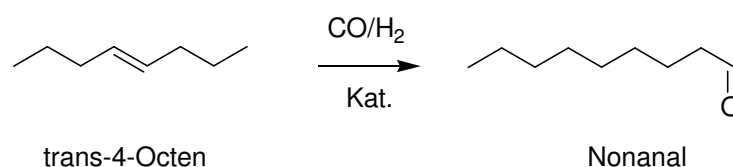


Abbildung 4-9: Isomerisierende Hydroformylierung am Beispiel von trans-4-Octen

Die dadurch erhaltenen n-Aldehyde sind für die Industrie von wesentlich höherem Nutzen als iso-Alkanale, da terminale Aldehyde weiter umgesetzt werden können etwa zu Kunststoffen oder Tensiden. So könnten intern ungesättigte natürlich vorkommende Verbindungen wie Fettsäuren als Rohstoffe für Polymere nutzbar gemacht werden. Die Kinetik der Reaktion von trans-4-Octen zu n-Nonanal mittels BIPHEPHOS war 2004 Gegenstand einer Arbeit (Behr 2004).

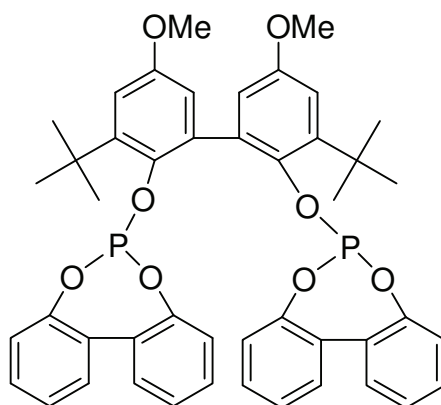


Abbildung 4-10: BIPHEPHOS **14**

4. Ergebnisse und Diskussion

Da mit BIPHEPHOS interne Olefine zu terminalen Aldehyden umgesetzt werden können, lag die Vermutung nahe, dass durch die Verwendung dieses Liganden die Selektivität zu Gunsten der n-Alkanale erheblich gesteigert werden könnte. Diese These wurde durch eine Reihe von Experimenten überprüft. Dabei wurden mit 1-Penten, 1-Hexen, 1-Octen, 1-Decen und 1-Dodecen sowie 2-Penten und Hex-5-en-1-ol Hydroformylierungen in Toluol unter Verwendung von $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ und BIPHEPHOS durchgeführt. In mehreren Versuchsreihen wurde die Reaktionstemperatur zwischen 80 °C und 200 °C variiert. Als Nebenprodukte traten durch Hydrierung Alkane sowie durch Isomerisierung iso-Alkene auf. Die erhaltenen Aldehyde waren größten Teils terminale Alkanale.

Tabelle 4-2 liefert eine Übersicht über die Versuchsergebnisse mit BIPHEPHOS, die einzelnen Ergebnisse werden im weiteren Verlauf diskutiert.

Substrat	T [°C]	Umsatz [%]	Aldehyd [%]	Alkan [%]	Isoalkene [%]	TOF [h ⁻¹]	n/iso- Verhältnis
1-Penten	160	97	76	20	1	1.895	> 99 : 1
1-Hexen	120	88	82	1	5	8.200	> 99 : 1
1-Octen	120	99	78	1	20	7.800	98 : 2
1-Decen	120	90	78	2	10	7.800	99 : 1
1-Dodecen	120	91	70	2	19	7.000	97 : 3
1-Dodecen [*]	140	70	44	1	25	44.000	99 : 1
Hex-5-en-1-ol [†]	130	95	75	1	19	7.500	> 99 : 1

Tabelle 4-2: Übersicht über Hydroformylierungsreaktionen mit BIPHEPHOS als Ligand[‡]

^{*} Rh : Olefin = 1 : 100.000

[†] Ausbeute als Alkohol.

[‡] Reaktionsbedingungen: 4,5 µmol $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ als Lösung in 1 ml Toluol; 22,5 µmol (18 mg) BIPHEPHOS, 10 ml Toluol abs., 45 mmol Olefin, p = 30 bar, t = 1 h, Mittelwert aus zwei Reaktionsergebnissen.

Aus: Vogl, Paetzold, Fischer, Kragl: Highly selective hydroformylation of internal and terminal olefins to terminal aldehydes using a rhodium-BIPHEPHOS-catalyst system; J. Mol. Catal. A: Chemical **2005** (232) 41-44, Mittelwert aus zwei Reaktionsergebnissen.

4.2.3.1 Hydroformylierung von 1-Penten

Die Hydroformylierung von 1-Penten (Abbildung 4-11) erbrachte bei einer Reaktionstemperatur von 180 °C einen Umsatz des Alkens von 99 % und eine Aldehydausbeute von 76 %, wobei kein iso-Pentanal festgestellt werden konnte. Die Selektivität zum n-Pentanal betrug somit 100 %, die TOF (turn over frequency) 7600 h⁻¹ *. Als Nebenprodukt konnte nur Pentan gefunden werden. Die Reaktionstemperatur war ungewöhnlich hoch, bei niedrigeren Temperaturen betrugen die Umsätze bei einer Reaktionszeit von einer Stunde nicht mehr als etwa 30 %. Das lässt darauf schließen, dass die Aktivierungsenergie für dieses Substrat wesentlich höher als beispielsweise bei 1-Dodecen ist.

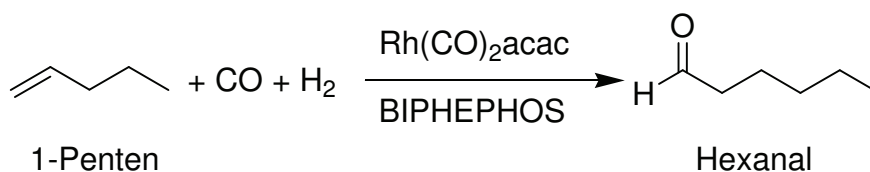


Abbildung 4-11: Hydroformylierung von 1-Penten mit BIPHEPHOS

* Reaktionsbedingungen: 4,5 µmol Rh(CO)₂acac als Lösung in 1 ml Toluol; 22,5 µmol (18 mg) BIPHEPHOS, 10 ml Toluol abs., 45 mmol (5 ml) 1-Penten, p = 30 bar, t = 1 h, T = 180 °C, Mittelwert aus zwei Reaktionsergebnissen.

4.2.3.2 Hydroformylierung von 1-Hexen

Die Hydroformylierung von 1-Hexen (Abbildung 4-12) erbrachte bei 140 °C die besten Ergebnisse. So wurden nach der Reaktionszeit von einer Stunde ein Umsatz von 87 % und eine Ausbeute von 82 % bei einer Selektivität zum n-Heptanal von 100 % beobachtet.* Bei Temperaturen von unter 120 °C und über 160 °C war jeweils ein starker Rückgang der Ausbeute an Aldehyd festzustellen, der Anteil des Hydrierungsproduktes Hexan stieg hingegen bis auf 30 % an. Die TOF betrug bei diesen Reaktionsbedingungen 8200 h⁻¹.

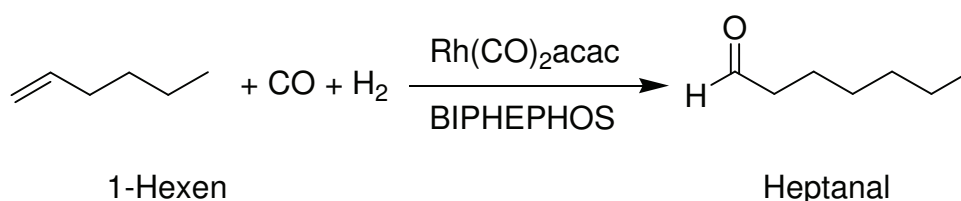


Abbildung 4-12: Hydroformylierung von 1-Hexen mit BIPHEPHOS

Das BIPHEPHOS-Rh(CO)₂acac-System hat die Eigenschaft, die olefinische Doppelbindung zu isomerisieren. Dadurch können alle theoretisch möglichen Isomere des Eduktes entstehen. Dies wurde anhand von Octen bereits durch Behr nachgewiesen (Behr 2004). Allerdings erfolgt die Hydroformylierung fast ausschließlich in terminaler Stellung. Dies kann durch sterische Hinderung der Hydroformylierung interner Doppelbindungen durch den relativ sperrigen Liganden begründet werden.

* Reaktionsbedingungen: 4,5 μmol Rh(CO)₂acac als Lösung in 1 ml Toluol; 22,5 μmol (18 mg) BIPHEPHOS, 9,4 ml Toluol abs., 45 mmol (5,6 ml) 1-Hexen, p = 30 bar, t = 1 h, T = 140 °C, Mittelwert aus zwei Reaktionsergebnissen.

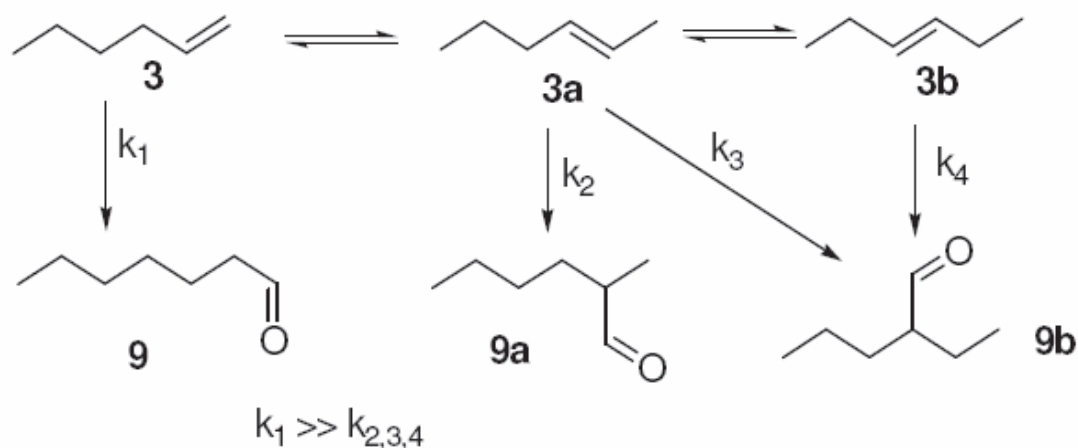


Abbildung 4-13: Isomerisierung von 1-Hexen zu 2- und 3-Hexen und Hydroformylierung zu den entsprechenden Aldehyden

Abbildung 4-13 zeigt die Isomerisierungs- und Hydroformylierungsreaktionen für 1-Hexen bei der Hydroformylierung mit einem BIPHEPHOS-Rh(CO)₂acac-System. Die Isomerisierung ist eine Gleichgewichtsreaktion mit recht hoher Geschwindigkeit. 1-Hexen isomerisiert also zu 2- und 3-Hexen, bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hat. Im Vergleich zu den Reaktionsgeschwindigkeiten der Hydroformylierung von 2- und 3-Hexen ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung bei der Umsetzung von 1-Hexen zu Heptanal sehr groß. Durch die Abnahme an 1-Hexen im Isomerisierungsgleichgewicht verschiebt sich das Gleichgewicht zu Ungunsten von 1-Hexen, 2-Hexen und 3-Hexen isomerisieren zurück.

4.2.3.3 Hydroformylierung von 1-Octen

Die Hydroformylierung von 1-Octen mit dem Liganden BIPHEPHOS (Abbildung 4-14) erfolgte bei Temperaturen von 120 °C bis 180 °C.

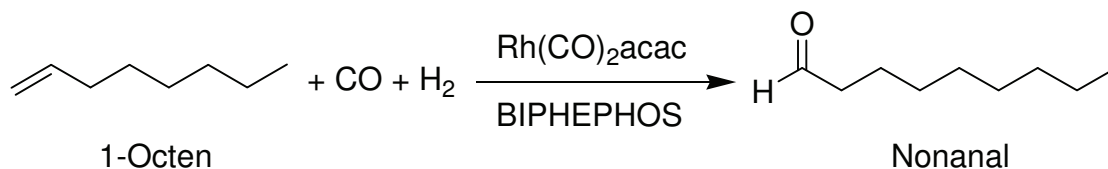


Abbildung 4-14: Hydroformylierung von 1-Octen mit BIPHEPHOS

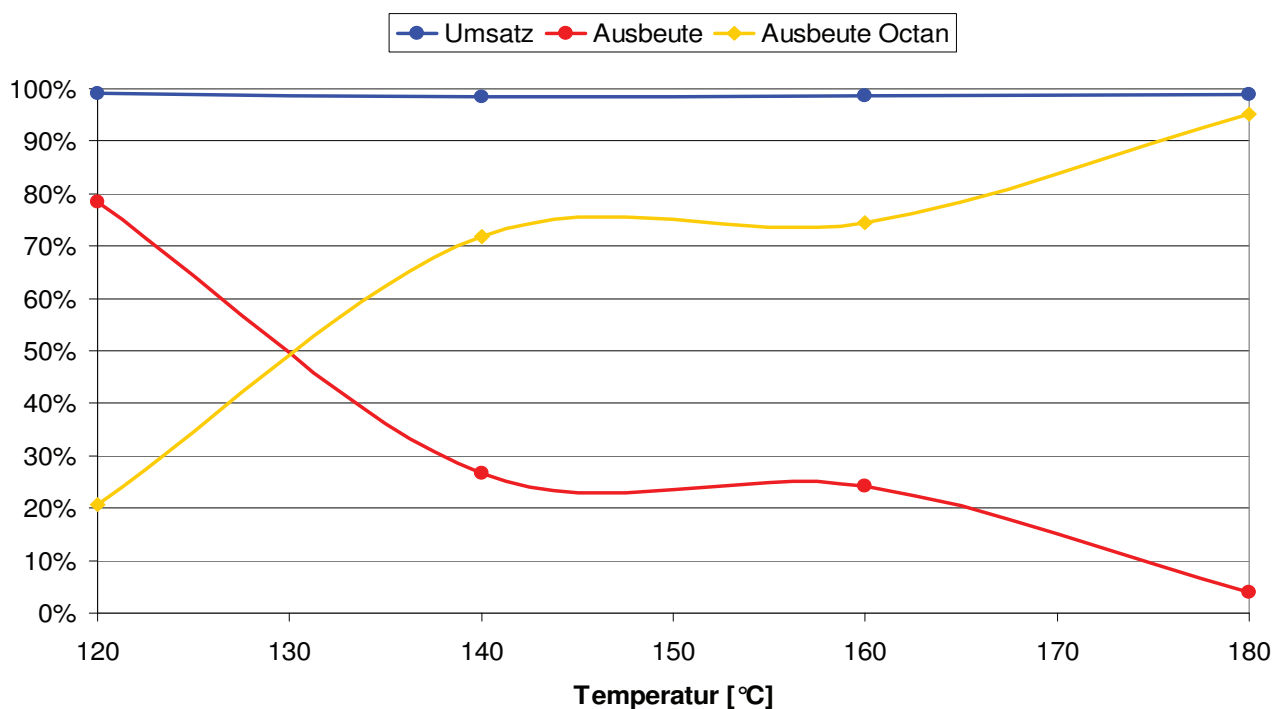


Abbildung 4-15: Hydroformylierung von 1-Octen mit BIPHEPHOS*

Abbildung 4-15 zeigt sehr deutlich die stark sinkenden Werte für Aldehydausbeute bei steigender Temperatur. Da der Umsatz nahezu unverändert bei fast 100 % blieb und die

* Reaktionsbedingungen: 4,5 µmol Rh(CO)₂acac als Lösung in 1 ml Toluol; 22,5 µmol (18 mg) BIPHEPHOS, 7,9 ml Toluol abs., 45 mmol (7,1 ml) 1-Octen, p = 30 bar, t = 1 h, Mittelwert aus zwei Reaktionsergebnissen.

Ausbeute an Octan stark zunahm, ist die Kinetik der entscheidende Faktor bei den konkurrierenden Reaktionen Hydroformylierung und Hydrierung. Die TOF betrug bei 120 °C 7800 h⁻¹. Auffällig bei den Versuchen mit diesem Substrat war, dass neben dem n-Nonanal auch größere Mengen (4 – 19 %) an iso-Aldehyden entstanden. Die Selektivität der Reaktion bezogen auf das n-Nonanal ist in Abbildung 4-16 grafisch dargestellt.

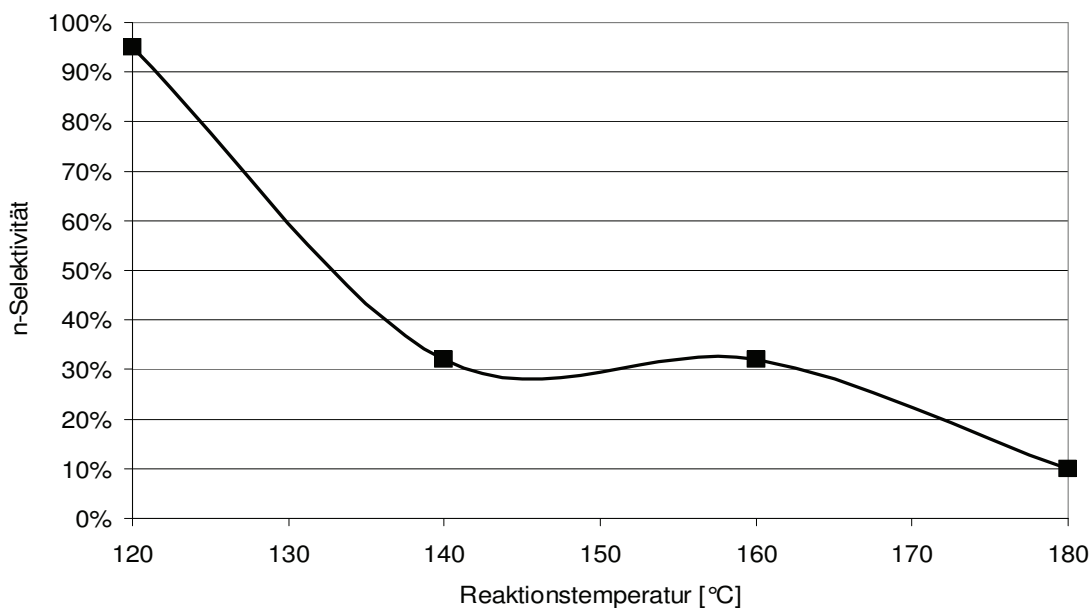


Abbildung 4-16: Hydroformylierung von 1-Octen mit BIPHEPHOS*

Hier zeigte sich erneut, dass eine zu hohe Reaktionstemperatur die gewünschte Wirkungsweise des Liganden, die Hydroformylierung zu terminalen Alkanalen, verhindert. Wahrscheinlich ist bei höheren Temperaturen die Aktivität des Rhodiums allein hoch genug, um Hydroformylierungen katalysieren zu können.

* Reaktionsbedingungen: 4,5 µmol Rh(CO)₂acac als Lösung in 1 ml Toluol; 22,5 µmol (18 mg) BIPHEPHOS, 7,9 ml Toluol abs., 45 mmol (7,1 ml) 1-Octen, p = 30 bar, t = 1 h, Mittelwert aus zwei Reaktionsergebnissen.

4.2.3.4 Hydroformylierung von 1-Decen

Wie schon beim 1-Octen wurde 1-Decen bei Temperaturen von 120 – 180 °C hydroformyliert (Abbildung 4-17). Dabei entstanden neben dem gewünschten n-Undecanal auch Decan als Hydrierungsprodukt sowie iso-Decene als Produkte der Isomerisierung.

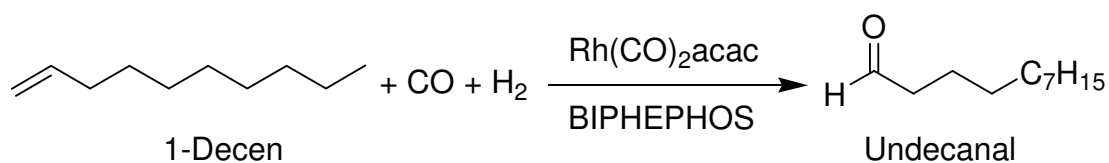


Abbildung 4-17: Hydroformylierung von 1-Decen mit BIPHEPHOS

Die in Abbildung 4-18 dargestellte Grafik zeigt die verschiedenen Umsätze, Ausbeuten an Aldehyd sowie n-Undecanal und Decan.

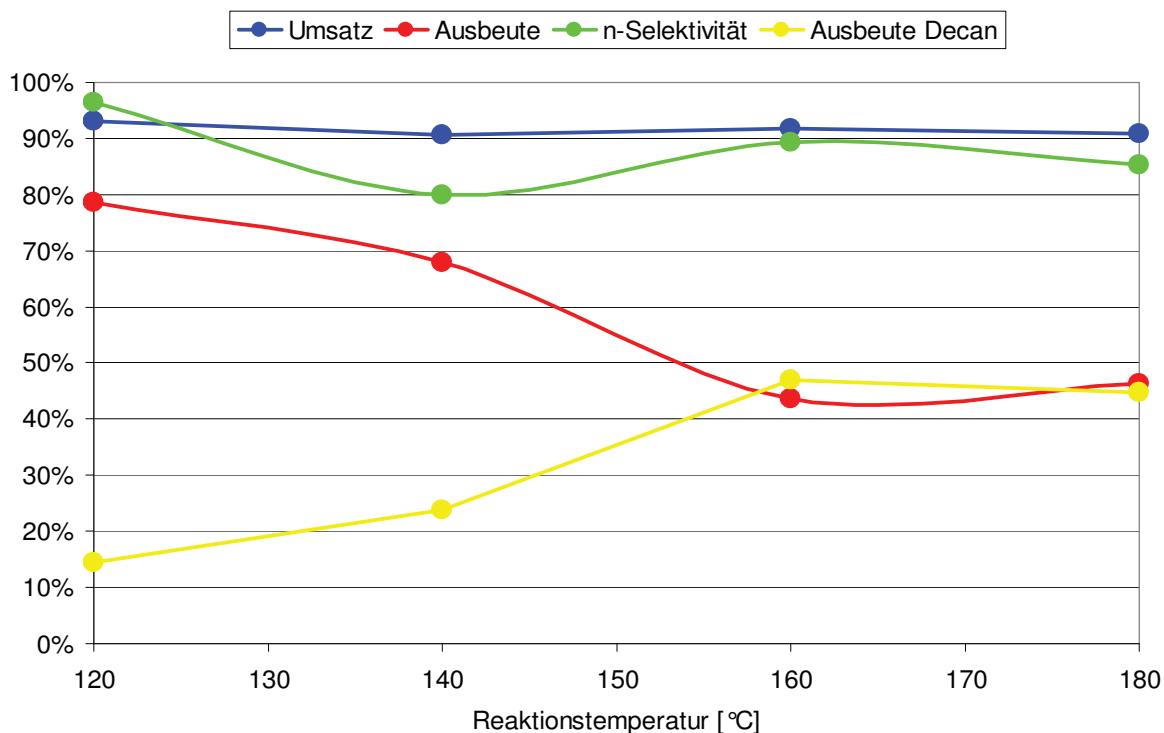


Abbildung 4-18: Hydroformylierung von 1-Decen mit BIPHEPHOS*

Auch in diesen Versuchen zeigte sich die Konkurrenz zwischen der Hydroformylierungsreaktion und der Hydrierung, die bei höheren Temperaturen deutlich zu Gunsten der Alkanbildung ausfiel. Die n-Selektivität schwankte in Abhängigkeit von der jeweiligen Temperatur, das Minimum lag bei einer Reaktionstemperatur von 140 °C.

* Reaktionsbedingungen: 4,5 µmol Rh(CO)₂acac als Lösung in 1 ml Toluol; 22,5 µmol (18 mg) BIPHEPHOS, 7,9 ml Toluol abs., 45 mmol (8,5 ml) 1-Decen, p = 30 bar, t = 1 h, Mittelwert aus zwei Reaktionsergebnissen.

4.2.3.5 Hydroformylierung von 1-Dodecen

Mit dem Substrat 1-Dodecen wurde die Hydroformylierungsreaktion mit BIPHEPHOS als Ligand (Abbildung 4-19) in zwei verschiedenen Arten durchgeführt. Einmal unter denselben Reaktionsbedingungen wie bei den Versuchen zuvor, um 1-Dodecen in die Reihe der Olefine einordnen zu können, zum anderen wurde mit einem deutlich höheren Substrat-Rhodium-Verhältnis von 1:100.000 gearbeitet, um auch die Grenzen des Katalysatorsystems herauszufinden.

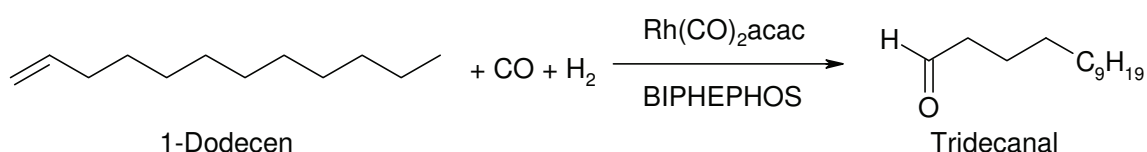


Abbildung 4-19: Hydroformylierung von 1-Dodecen mit BIPHEPHOS

In der vergleichenden Reaktionsführung* wurde 1-Dodecen bei einer Temperatur von 120 °C eine Stunde hydroformyliert. Dabei wurden 94 % des Olefins umgesetzt, die Ausbeute an Aldehyd betrug 78 %. Neben 14 % Isomeren des Dodecens wurden 2 % Dodecan gefunden. Die n-Selektivität betrug 97 %.

Die Reaktionsführung mit dem Substrat-Rhodium-Verhältnis von 100.000 : 1 wurde bei einer Temperatur von 140 °C durchgeführt†. Dabei wurde ein Umsatz von 70 % bei einer Ausbeute von 44 % erreicht. Dies entsprach einer TOF von 44.000 h⁻¹. 1 % des Dodecens wurde zu Dodecan, 25 % zu Isomeren des Dodecens umgesetzt. Die n-Selektivität betrug 99 %. Dieser Versuch zeigte die große Reaktionsgeschwindigkeit des Katalysatorsystems. Im Vergleich zu etablierten Systemen, deren TOF bei 100 – 1000 h⁻¹ liegt, ist die turn over frequency hier nahezu um den Faktor 400 höher, bei weiterhin guten Umsätzen und Ausbeuten. Die turn over frequency ist abhängig vom erzielten Umsatz, häufig wurden in Versuchen, die entsprechenden Veröffentlichungen zu Grunde lagen, nur wenige Prozente Umsatz erreicht und auf Grund der kurzen Reaktionszeit eine hohe TOF angegeben. Hier

* Reaktionsbedingungen: 4,5 µmol Rh(CO)₂acac als Lösung in 1 ml Toluol; 22,5 µmol (18 mg) BIPHEPHOS, 5 ml Toluol abs., 45 mmol (10 ml) 1-Dodecen, p = 30 bar, t = 1 h, Mittelwert aus zwei Reaktionsergebnissen.

† Reaktionsbedingungen: 0,45 µmol Rh(CO)₂acac als Lösung in 1 ml Toluol; 2,25 µmol (1,8 mg) BIPHEPHOS, 5 ml Toluol abs., 45 mmol (10 ml) 1-Dodecen, p = 30 bar, t = 1 h, Mittelwert aus zwei Reaktionsergebnissen.

jedoch wurde ein hoher Umsatz bei gleichzeitig sehr hoher TOF erzielt. Dies unterstreicht die Leistungsfähigkeit des Reaktionssystems.

4.2.3.6 Hydroformylierung von Hex-5-en-1-ol

Neben den linearen, unsubstituierten Olefinen wie Penten und Octen wurde auch ein lineares, substituiertes Alken, das Hex-5-en-1-ol als Substrat in der Hydroformylierung mit dem $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ -BIPHEPHOS-System eingesetzt (Abbildung 4-20). Hier ging es um die Klärung der Frage, ob die funktionelle Gruppe an der von der Doppelbindung entfernten Seite des Moleküls Einfluss auf die n/iso-Selektivität des Katalysatorsystems hat. Bei einer Reaktionstemperatur von 130 °C wurde Hex-5-en-1-ol mit einem Umsatz von 95 % und einer Aldehydausbeute von 75 % hydroformyliert*. Die n-Selektivität betrug mehr als 99 %, es wurde kein internes Aldehyd nachgewiesen. Die Hydroxylgruppe hat somit keinen negativen Einfluss auf die hochselektive Hydroformylierung zu einem terminalen Olefin.

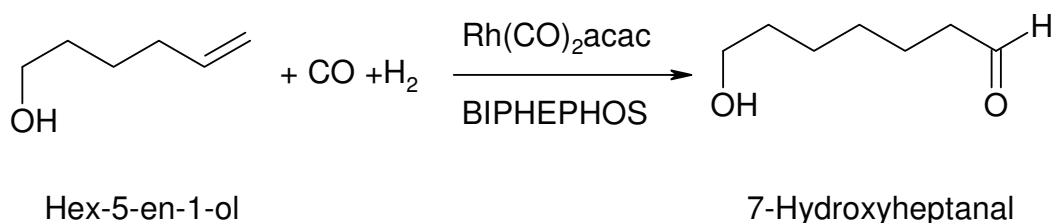


Abbildung 4-20: Hydroformylierung von Hex-5-en-1-ol mit BIPHEPHOS

* Reaktionsbedingungen: 4,5 μmol $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ als Lösung in 1 ml Toluol; 22,5 μmol (18 mg) BIPHEPHOS, 7 ml Toluol abs., 45 mmol (8 ml) Hex-5-en-1-ol, $p = 30$ bar, $t = 1$ h, Mittelwert aus zwei Versuchsergebnissen.

4.2.3.7 Hydroformylierung von 2-Penten

Neben der Fähigkeit des $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ -BIPHEPHOS-Systems, terminale Olefine mit hoher Selektivität zu n-Alkanalen zu hydroformylieren, sollte die in der Literatur (Behr 2003) bereits bekannte Eigenschaft dieses Systems, interne Olefine zu terminalen Aldehyden zu hydroformylieren an Hand des 2-Pentens erprobt werden. Dabei wurde ein Isomerengemisch von cis- und trans-2-Penten umgesetzt* (Abbildung 4-21).

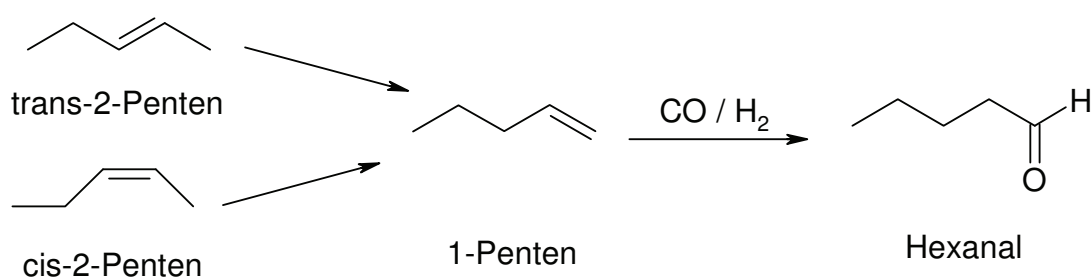


Abbildung 4-21: Isomerisierung von 2-Penten zu 1-Penten und anschließende Hydroformylierung zu Hexanal*

T[°C]	t [h]	Umsatz ^[a]	Aldehyde ^[a]	Pentan ^[a]	TOF [h ⁻¹]	n/iso- Verhältnis
160	4	99 %	79 %	20 %	1.975	> 99 : 1
100	16	91 %	86 %	5 %	538	> 99 : 1

Tabelle 4-3: Hydroformylierung von 2-Penten

^[a] Bestimmt durch GC-MS.

* Reaktionsbedingungen: 4,5 μmol $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ als Lösung in 1 ml Toluol; 22,5 μmol (18 mg) BIPHEPHOS, 10 ml Toluol abs., 45 mmol (5 ml) 2-Penten (Isomerengemisch), p = 30 bar, t = 1 h, Mittelwert aus zwei Versuchsergebnissen.

Wie in Tabelle 4-3 ersichtlich, wurden n-Selektivitäten von über 99 % erreicht, es wurden also kein 2-Methylpentanal und kein 3-Ethylbutanal gefunden. Bei hohen Temperaturen hat dieses Katalysatorsystem jedoch die Eigenschaft, in hohem Maße (hier zu 20 %) die Hydrierung des Alkens zum Alkan zu katalysieren. Diese Reaktion ist unerwünscht und kann durch die Wahl einer niedrigeren Reaktionstemperatur begrenzt werden, das allerdings zu Lasten der Reaktionsgeschwindigkeit. Dafür steigt bei sinkendem Umsatz die Ausbeute. Die gesamte Reaktion läuft also bei geringeren Temperaturen selektiver ab als bei höheren Temperaturen.

Abschließend lässt sich zur Reihe der Olefine festhalten, dass die Reaktionsergebnisse stark vom jeweiligen Edukt und von den Reaktionsparametern abhängen. Generell konnte aber eine Abhängigkeit der Ausbeute und der Selektivität vom Liganden bewiesen werden. Während beim Triphenylphosphin bei hohen Umsätzen nur niedrige n-/iso-Selektivitäten beobachtet wurden, konnte bei der Verwendung von BIPHEPHOS ein Anteil von bis zu über 99 % an n-Aldehyden nachgewiesen werden.

4.2.4 Hydroformylierung von 10-Undecensäureethylester

Nachdem eine Reihe von Olefinen als Edukt in der Hydroformylierungsreaktion verwendet wurde, waren in der Folge Ester, die eine C-C-Doppelbindung besitzen, Schwerpunkt der experimentellen Arbeit. Angefangen von 10-Undecensäureethylester über Ölsäuremethylester bis hin zu nativen Ölen reichte das Spektrum der Reaktanden. Sämtliche einfachen Ester besitzen eine funktionelle Gruppe mit zwei Sauerstoffatomen, die Triester des Glycerins jeweils dreimal zwei Sauerstoffatome. Dadurch entsteht ein starker Elektronenzug entlang der Kohlenstoffkette in Richtung der Estergruppe. Ob und welche Änderungen sich im Vergleich zu den reinen Olefinen aus der Verwendung von Estern ergaben, mussten die folgenden Versuche zeigen.

Als Modellsubstanz wurde 10-Undecensäureethylester benutzt (Abbildung 4-22), da es neben er langen Kohlenstoffkette eine Esterbindung, wie sie auch Fette haben, aufweist. Hier war die Fragestellung, ob eine Carboxyl- oder Esterfunktion Einfluss auf die Selektivität oder die Reaktivität hat.

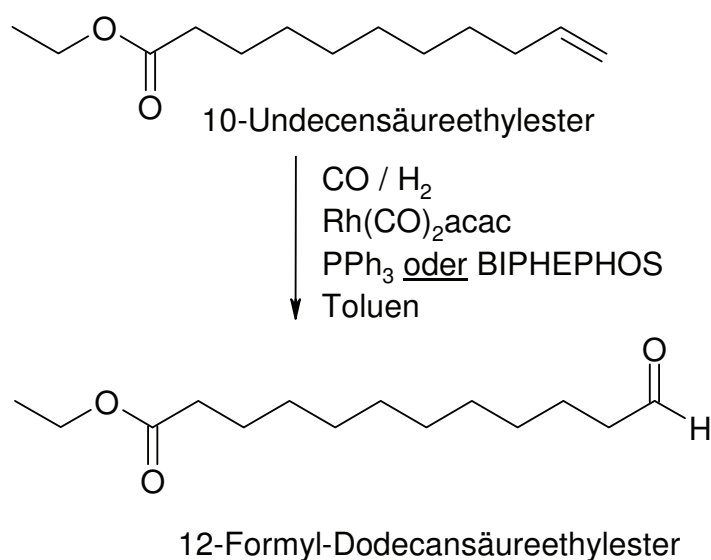


Abbildung 4-22: Hydroformylierung von 10-Undecensäureethylester mit PPh_3 oder BIPHEPHOS

Durch die gezielte Hydroformylierung findet eine Bifunktionalisierung der Kohlenstoffkette statt. Eine Besonderheit stellt dabei die α,ω -Stellung der funktionellen Gruppen dar, die diese Verbindung u. a. für Polymere interessant macht.

Reaktionszeit	Umsatz ^[a]	Ausbeute (Aldehyd) ^[a]	Selektivität zum n-Produkt ^[a]
1 h	91 %	55 %	60 %
4 h	95 %	77 %	61 %
18 h	99 %	93 %	61 %

Tabelle 4-4: Hydroformylierung von 10-Undecensäureethylester^{*}

^[a] Bestimmt durch GC-MS.

Mit Triphenylphosphin als Ligand lieferte die Reaktion mit 10-Undecensäureethylester ähnliche Ergebnisse wie die Hydroformylierung von 1-Dodecen mit diesem Liganden (Tabelle 4-4). Sowohl Umsatz, Ausbeute als auch Selektivität entsprachen nahezu den Ergebnissen von 1-Dodecen, allerdings bei deutlich höheren Reaktionszeiten. Die Differenz zwischen Umsatz und Ausbeute umfasste hier nicht nur Hydrierungs- sondern auch Isomerisierungsprodukte.

Aus Tabelle 4-5 wird deutlich, dass wie bereits bei der Hydroformylierung von 1-Dodecen mit BIPHEPHOS als Katalysator bei niedrigeren Temperaturen eine höhere Selektivität zum Produkt erfolgte, während die Ausbeute an Aldehyden mit zunehmender Temperatur stieg. Umsatz und Ausbeute waren im Vergleich zu der Reaktion mit 1-Dodecen niedriger, die Selektivität hingegen deutlich höher. Daraus lässt sich schließen, dass die Carboxylfunktion einen positiven Einfluss auf die Selektivität hat, da sie anscheinend eine zu weite Isomerisierung in das Ketteninnere verhindert.

^{*} Reaktionsbedingungen: 2,25 μmol $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ als Lösung in 0,5 ml Toluol; 11,25 μmol PPh_3 als Lösung in 0,5 ml Toluol, 15 ml Toluol abs., 22,5 mmol (5,5 ml) 10-Undecensäureethylester, p = 20 bar, T = 80 °C, Mittelwert aus zwei Reaktionsergebnissen.

T	Umsatz ^[a]	Ausbeute (Aldehyd) ^[a]	Selektivität zum n-Produkt ^[a]
80 °C	92 %	66 %	100 %
100 °C	92 %	76 %	100 %
120 °C	94 %	76 %	78 %
140 °C	97 %	72 %	61 %
160 °C	98 %	55 %	18 %

Tabelle 4-5: Hydroformylierung von 10-Undecensäureethylester ^{*}

^[a] Bestimmt durch GC-MS

Die besten Ergebnisse lieferte die Reaktionsführung bei einer Temperatur von 100 °C. Bei einer Selektivität von 100 % erhielt man nach einer Reaktionszeit von 4 h eine Ausbeute von 76 %. Als Nebenprodukte entstanden Undecensäureethylester sowie Isomere des Eduktes.

^{*} Reaktionsbedingungen: 2,25 µmol Rh(CO)₂acac als Lösung in 0,5 ml Toluol; 22,5 µmol (18 mg) BIPHEPHOS, 15 ml Toluol abs., 22,5 mmol (5,5 ml) 10-Undecensäureethylester, p = 20 bar, t = 4 h, Mittelwert aus zwei Reaktionsergebnissen.

4.2.5 Hydroformylierung von Ölsäuremethylester

Aus der Umesterung von hoch ölsäurehaltigen Ölen mit Methanol wird Ölsäuremethylester (nach IUPAC: Z-9-Octadecensäuremethylester) gewonnen. Je nach Reinheit des eingesetzten Öles kann der Anteil an Ölsäure bis zu 98 % betragen. Ölsäuremethylester zeichnet sich durch die cis-Doppelbindung in der Mitte der Kohlenstoffkette aus. In Toluol wurde Ölsäuremethylester mit einem $\text{PPh}_3\text{-Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ -System zum entsprechenden Aldehyd hydroformyliert* (Abbildung 4-23). Triphenylphosphin wurde gewählt, da es zu den gut funktionierenden, bekannten Liganden zählt und sehr preisgünstig ist.

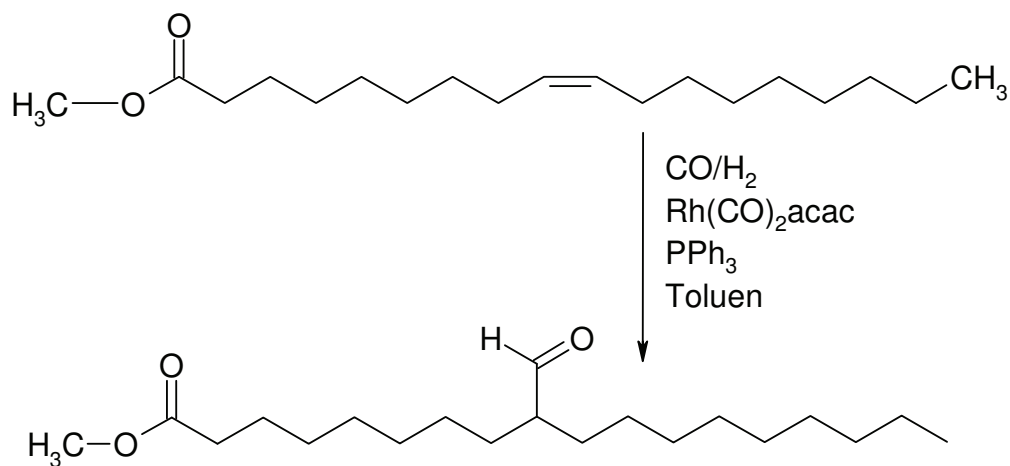


Abbildung 4-23: Hydroformylierung von Ölsäuremethylester

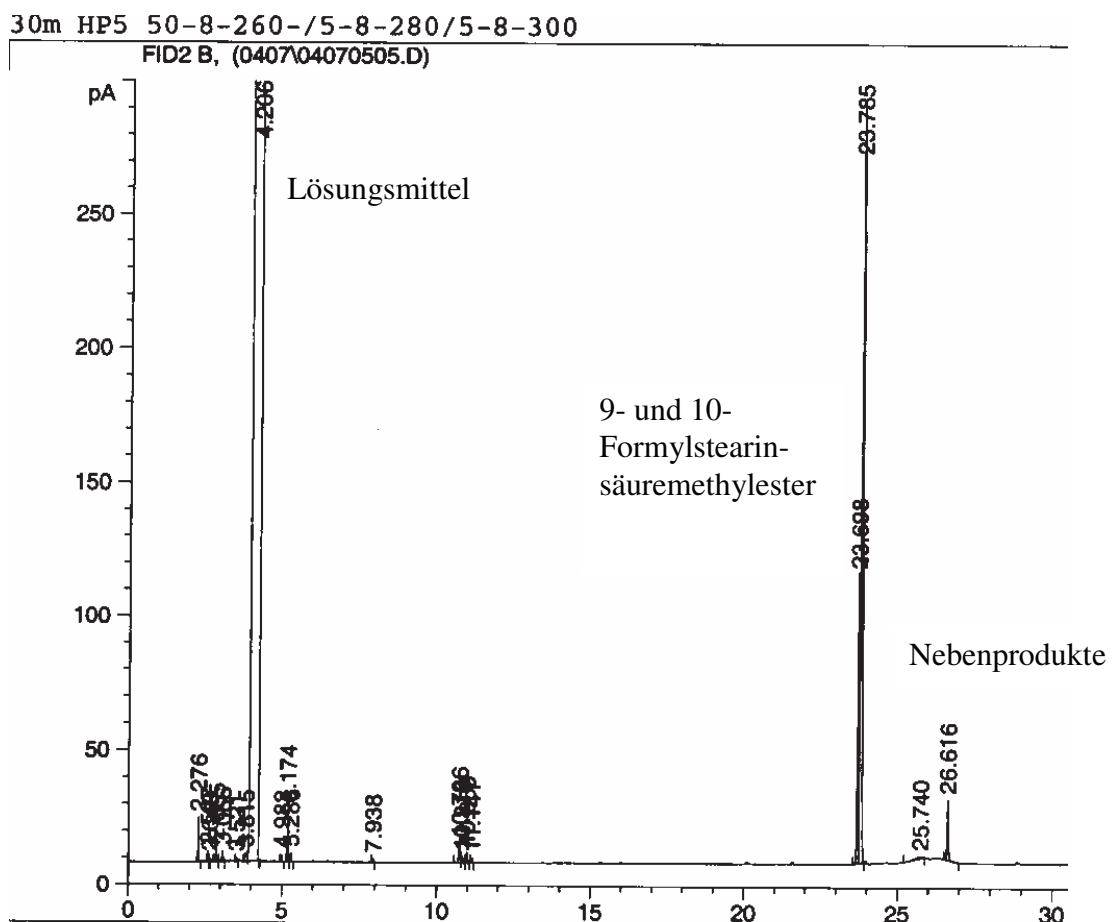
Bei dieser Reaktionsführung konnten ein Umsatz von 99 % und eine Ausbeute von 98 % erzielt werden. Als Hauptprodukte (> 90 %) wurden der 9- und 10-Formyloctadecensäuremethylester nachgewiesen. Daneben fielen weitere Aldehyde an, die jedoch nicht genauer bestimmt wurden. Die Länge der Kohlenstoffkette und die Eigenschaft der Doppelbindung, zu isomerisieren, ergeben ein mögliches Spektrum von 17 Regioisomeren, davon 16 mit je 2 Stereoisomeren, insgesamt also 33 Verbindungen. Die physikalische Trennung der Nebenprodukte sowohl gaschromatographisch als auch destillativ mittels einer Spaltrohrkolonne stellte sich auf Grund der äußerst geringen Siedepunktunterschiede

* Reaktionsbedingungen: 13,5 μmol (3mg) $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$; 67,5 μmol (17,7 mg) PPh_3 , 15 ml Toluol abs., 6,75 mmol (2,3 ml) Ölsäuremethylester, $p = 50 \text{ bar}$, $t = 24 \text{ h}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, Mittelwert aus zwei Reaktionsergebnissen.

de der Produkte als nahezu unmöglich heraus. Im GC konnten einzelne Nebenprodukte zwar erkannt, wegen der geringen Mengen aber mittels GC-MS nicht identifiziert werden. Lediglich die beiden Hauptprodukte waren einwandfrei zu bestimmen, sie wurden aber nicht isoliert. Von großem Vorteil war hier die hohe Reinheit des Eduktes - durch seinen äußerst geringen Anteil an Nebenprodukten erleichterte es die Auswertung erheblich.

Neben der Verwendung von Triphenylphosphin wurde auch BIPHEPHOS als Ligand bei der Hydroformylierung von Ölsäuremethylester benutzt. Unmittelbar nach der Durchführung dieser Versuche wurden diese durch eine neue Veröffentlichung von Behr (Behr 2005) bestätigt. Bei der Reaktion entstand eine Vielzahl von Isomeren des Formylstearinsäuremethylester sowie Stearinsäuremethylester, die sich nur mit erheblichem Aufwand gaschromatographisch untersuchen ließen. Bei einem Umsatz von 90 % konnte eine Ausbeute von 61 % an Aldehyden und von 29 % am Hydrierprodukt gewonnen werden. Darüber hinaus konnte auch eine große Anzahl von Isomerisierungsprodukten des Ölsäuremethylesters gefunden werden.

a) Hydroformylierung von Ölsäuremethylester mit Triphenylphosphin



b) Hydroformylierung von Ölsäuremethylester mit BIPHEPHOS

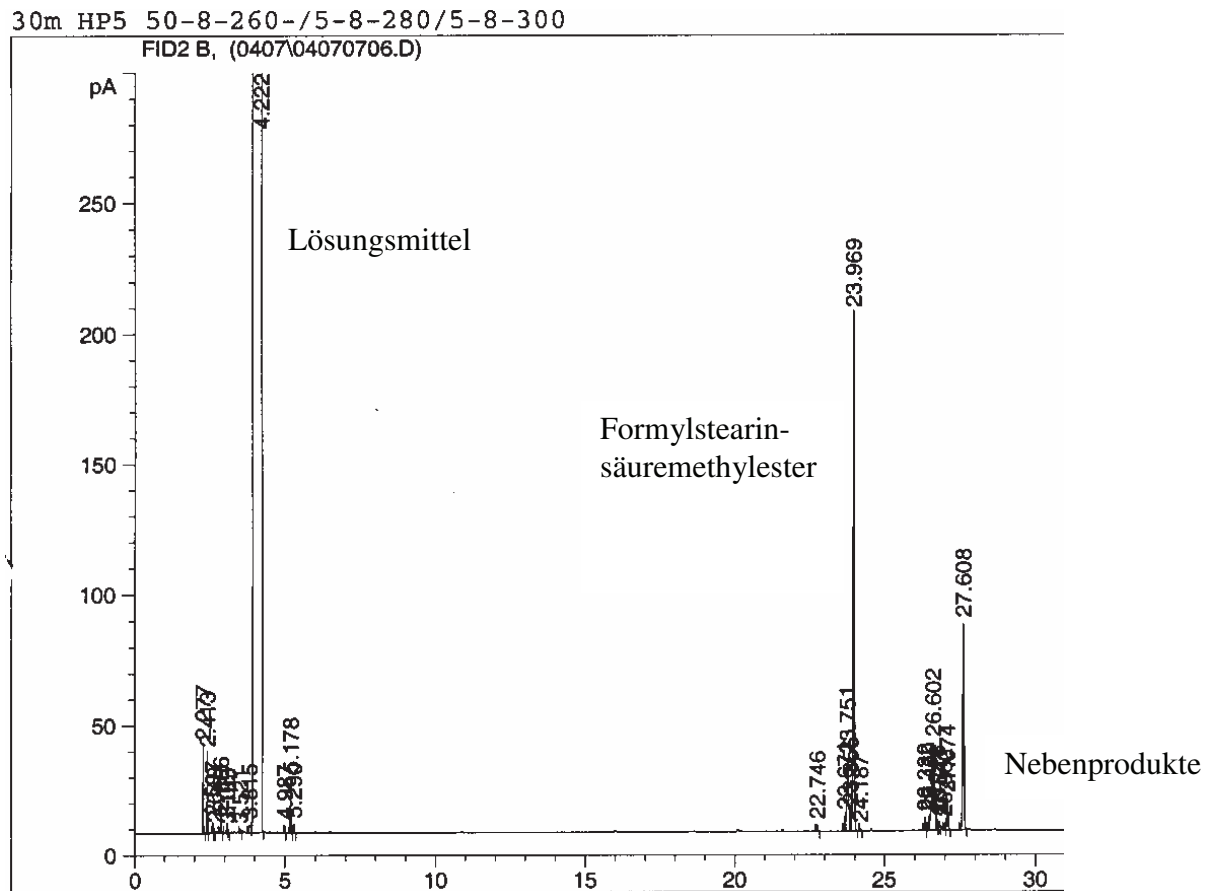


Abbildung 4-24: Gaschromatogramme von Hydroformylierung von Ölsäuremethylester mit a) Triphenylphosphin und b) BIPHEPHOS als Ligand

Wie

aus

Abbildung 4-24 ersichtlich ist, waren bei jeweils 100 %igem Umsatz und der Verwendung von Triphenylphosphin als Ligand drei Hauptprodukte zu erkennen (23.698 und 23.785: Formylstearinsäuremethylester, 25.740 – 26.616: Stearinsäuremethylester), bei der Verwendung von BIPHEPHOS hingegen konnte nur ein Formylstearinsäuremethylester (23.969) genau bestimmt werden, die anderen im Gaschromatogramm erkennbaren Peaks konnten auch in einer GC-MS Analyse nicht eindeutig zugeordnet werden.

Diese Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass die Eigenschaft des BIPHEPHOS, eine Doppelbindung zu isomerisieren, im Falle des Ölsäuremethylesters zur Bildung einer größeren Anzahl von Nebenprodukten führt als bei der Verwendung von Triphenylphosphin. Die Isomerisierung scheint bei der Kombination von BIPHEPHOS und Ölsäuremethylester in Konkurrenz zur Hydroformylierung stattzufinden, sie ergibt neben Isomeren des Formylstearinsäuremethylesters Isomere des Eduktes und das Hydrierungsprodukt Stearinsäuremethylester. Triphenylphosphin ist im Vergleich zum BIPHEPHOS der deutlich selektivere Ligand. Auch von Behr (Behr 2005) wurde die starke Isomerisierung langkettiger Substrate als Nachteil bei der Nutzung von BIPHEPHOS als Ligand beschrieben.

4.2.6 Hydroformylierung von Sonnenblumenöl

Zur Hydroformylierung des hochölsäurehaltigen Sonnenblumenöls (Ölsäuregehalt: 98 %, Rest: andere Fettsäuren) wurde das erprobte Katalysatorsystem Rhodiumdicarbonylacetylacetonat und Triphenylphosphin benutzt (Abbildung 4-25). Dabei wurden nach 24 Stunden 99 % Umsatz und 98 % Ausbeute an Aldehyden beobachtet. Die gaschromatographische Auswertung* zeigte, dass zu 94 % zwei Aldehyde entstehen, allerdings konnte die Position der Formylgruppe nicht bestimmt werden. Auf Grund der Erkenntnisse der vorherigen Untersuchungen ist allerdings anzunehmen, dass das 9- und 10-Formylprodukt gebildet wurde. Das Reaktionsprodukt zeichnete sich durch eine wachsartige, bei Temperaturen ab 40 °C talgartige Konsistenz mit leicht ranzigem Eigengeruch aus.

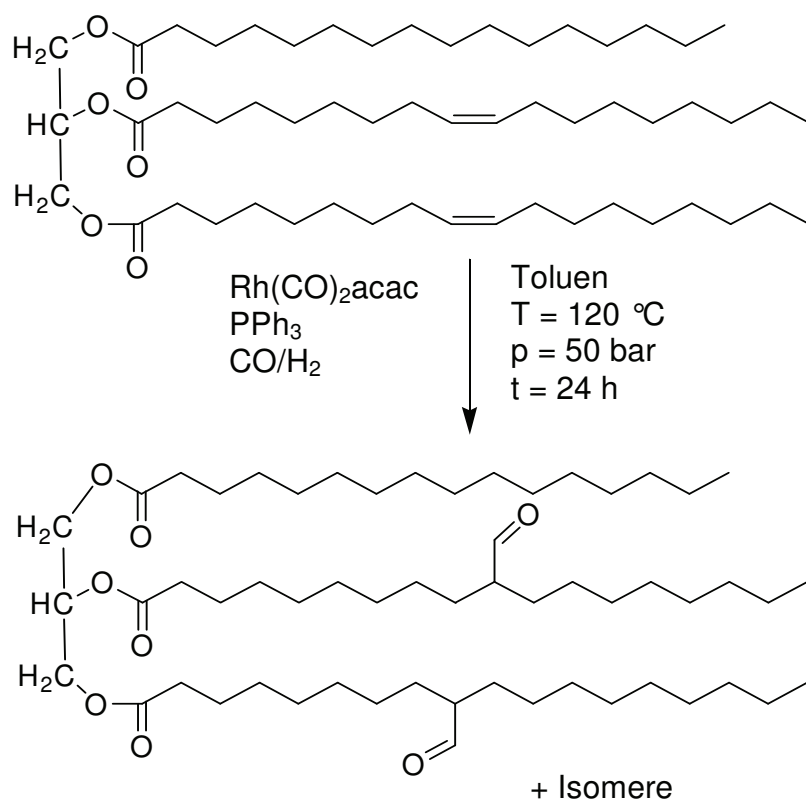


Abbildung 4-25: Hydroformylierung von Sonnenblumenöl (schematische Darstellung der Reaktion, des Öles und des Produktes)[†]

* GC/MS: on-column Derivatisierung mit Trimethylsulfoniumhydroxid

[†]Reaktionsbedingungen: 19,1 mg $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$, 162,35 mg PPh_3 , 10 ml Toluol, 10 ml Sonnenblumenöl, $p = 50\text{ bar}$, $t = 24\text{ h}$, $T = 120\text{ }^\circ\text{C}$, Mittelwert aus zwei Reaktionsergebnissen.

4.3 Mehrphasige Hydroformylierung

Im Gegensatz zur homogenen Reaktionsführung, bei der alle beteiligten Stoffe gelöst in einer einzigen Phase vorliegen*, sind bei der mehrphasigen Reaktionsführung zwei- oder mehr Phasen vorhanden, die sowohl gasförmig, flüssig als auch fest sein können. Hier wurden ausschließlich zweiphasige Flüssig-flüssig-Systeme eingesetzt. Dabei enthielt eine Phase (jeweils die organische) das Edukt, die Produkte sowie eventuelle Lösungsmittel. Die andere Phase enthielt das Katalysatorsystem sowie ein Lösungsmittel - Wasser, ein mit der ersten Phase nichtmischbares organisches Lösungsmittel oder eine ionische Flüssigkeit sein.

Sinn dieser Verfahrensweise ist es, eine Trennung von Katalysator und Produkten zu erreichen, um den meist teuren Katalysator einfach durch Phasentrennung wieder verwenden zu können. Nach der Reaktion kann die Trennung der Phasen durch einfaches Dekantieren oder Absaugen der oberen, organischen Phase erfolgen, oder aber durch Ausschütteln der Phasen und Trennung im Scheidetrichter. Dabei ist jedoch zu beachten, dass hilfsweise benutzte Lösungsmittel das Katalysatorsystem deaktivieren können (z.B. Wasser).

Die Auswahl der zweiten Phase, der Katalysatorphase, ist abhängig von ihren Eigenschaften. So muss sie das Katalysatorsystem lösen können, muss in der Produktphase einerseits schlecht löslich sein, andererseits wiederum so gut löslich sein, dass ein Phasentransfer möglich ist. Auch sollte ein Transfer des Katalysators in die Produktphase vermieden werden.

Mit Wasser als Lösungsmittel für das Katalysatorsystem funktioniert die Hydroformylierung von Ölen oder Ölsäuremethylester (Abbildung 4-26) nicht. Die Löslichkeit der Edukte in der Katalysatorphase bzw. umgekehrt ist eindeutig zu gering, als dass eine Reaktion in absehbarer Zeit stattfinden könnte. Aus diesem Grund wurde die Verwendung ionischer Flüssigkeiten als Katalysatorphase untersucht. Tabelle 4-6 zeigt die verwendeten ionischen Flüssigkeiten und die jeweils mit ihnen erzielten Ergebnisse. Als Auswahlkriterium diente hierfür die zu erwartende Löslichkeit der Edukte und Produkte in der ionischen Flüssigkeit. Dabei wurde auf eine chemische Ähnlichkeit zwischen ionischer Flüssigkeit und Edukt geachtet (hier die Kohlenstoffkettenlänge). Im Ergebnis zeigte sich, dass ionische Flüssigkeiten mit Fettsäurekettenresten oder Polyethylenglykolketten eine ausreichende Löslichkeit der Edukte boten. Unterstützt wurde die Auswahl der ionischen Flüssigkeiten durch die Firma Solvent Innovation, Köln. Das Katalysatorsystem musste sich auch entsprechend in der ionischen Flüssigkeit lösen können, bei Rhodiumdicarbonylacetylacetonat und

* Streng genommen ist die Hydroformylierung keine homogene Reaktion, da ja sowohl flüssige als auch Gasphase vorliegen.

Triphenylphosphintrisulfonates (TPPTS) war dies auf Grund ihres ionischen Charakters gewährleistet. In situ entwickelte sich dann der aktive Katalysatorkomplex.

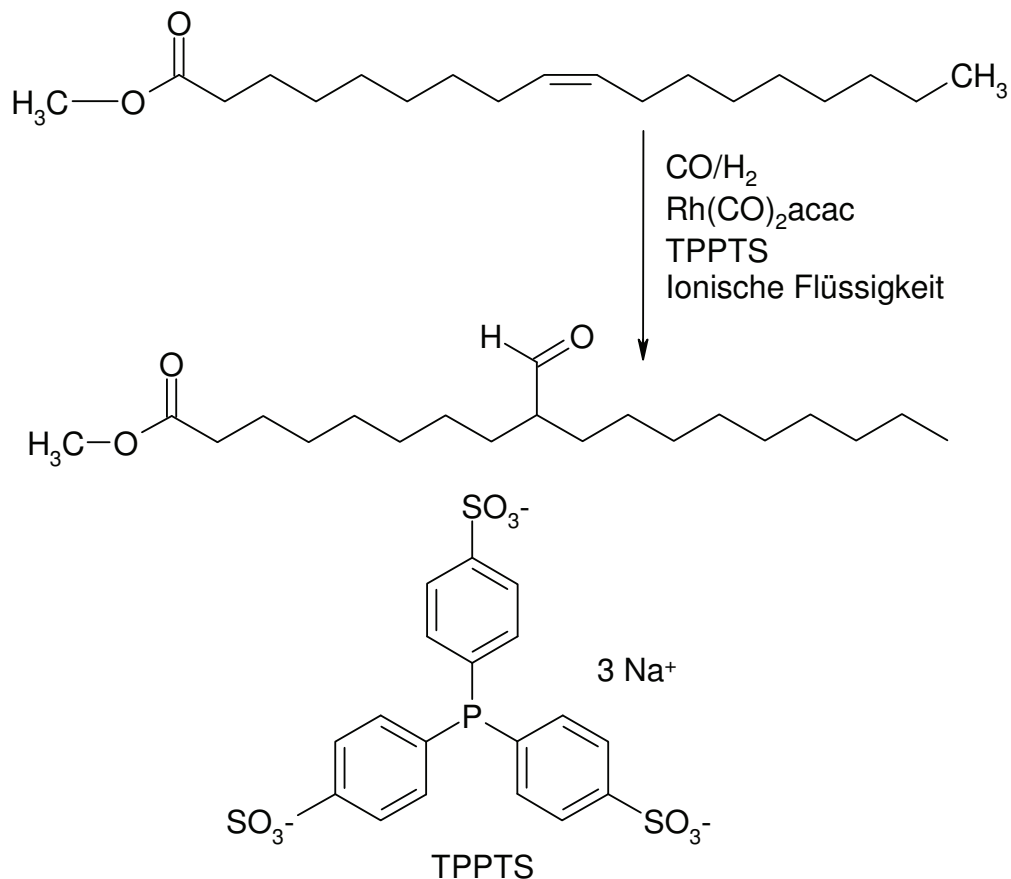
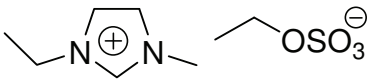
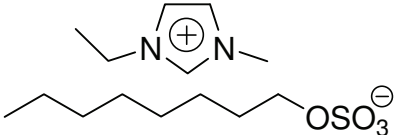
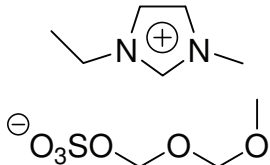
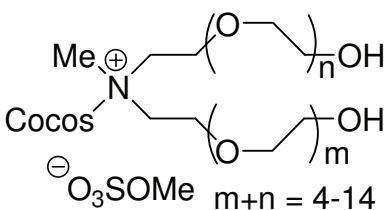
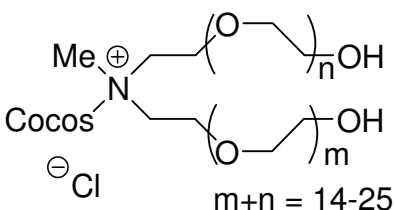
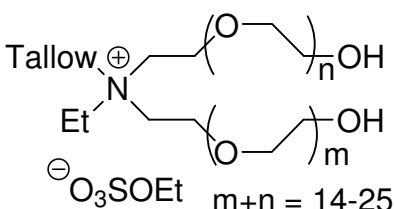
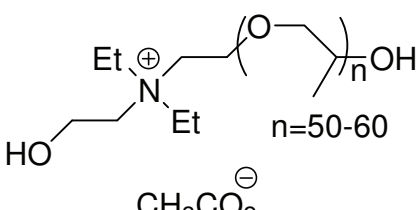


Abbildung 4-26: Hydroformylierung von Ölsäuremethylester in Ionischen Flüssigkeiten

Der Ligand TPPTS wurde ausgewählt, da er schon im Rhône-Poulenc-Prozess als Ligand eingesetzt wird, darüber hinaus weist er strukturelle Ähnlichkeiten zum Triphenylphosphin auf und kann als in ionischen Flüssigkeiten lösliches Pendant zum Triphenylphosphin angesehen werden. Dadurch ergibt sich auch eine Vergleichbarkeit zwischen der homogenen und der heterogenen Reaktionsführung. Ein entscheidender Grund für den Einsatz von TPPTS war gleichzeitig auch der trivialste: Es löste sich hervorragend in den benutzten ionischen Flüssigkeiten.

4. Ergebnisse und Diskussion

Ionische Flüssigkeit	Formel	Umsatz (bezogen auf Ölsäuremethylester)	Ausbeute an Aldehyd
ECOENG™ 212		33 %	0 %
ECOENG™ 418		86 %	0 %
ECOENG™ 41M		71 %	36 %
AMMOENG™ 100		99 %	90 %
AMMOENG™ 101		45 %	4 %
AMMOENG™ 102		98 %	95 %
AMMOENG™ 111		73 %	54 %

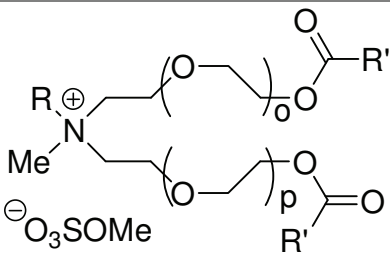
AMMOENG™ 120		26 %	3 %
--------------	---	------	-----

Tabelle 4-6: Screening von ionischen Flüssigkeiten in der Hydroformylierung*

Die Versuche zeigten deutlich, dass ionische Flüssigkeiten auf Basis von Imidazolium nicht für die Hydroformylierung geeignet sind, wahrscheinlich wegen der ungenügenden Löslichkeit in der organischen Phase. Die ionischen Flüssigkeiten auf Basis quartärer Amine hingegen zeigten eine bessere Verwendbarkeit. Insbesondere AMMOENG™ 101 und 102, welche einen Fettsäurerest besitzen, lieferten Umsätze von über 90 %. Das im Vergleich zu den anderen AMMOENG™-Produkten schlechtere Ergebnis von AMMOENG™ 101 kann auf das eventuell den Katalysatorkomplex störende Chloridion zurückgeführt werden.

* Reaktionsbedingungen: 19,1 mg Rh(CO)₂acac, 162,35 mg TPPTS, 5 ml IL, 10 ml Ölsäuremethylester, p = 50 bar, t = 96 h, T = 120 °C, Mittelwert aus zwei Reaktionsergebnissen.

4.3.1 Mehrphasige Hydroformylierung von Ölsäuremethylester

Die Temperaturabhängigkeit der Hydroformylierung ist wurde in weiteren Versuchen bestimmt. Dazu wurde Ölsäuremethylester in AMMOENG™ 102 umgesetzt (Abbildung 4-27).

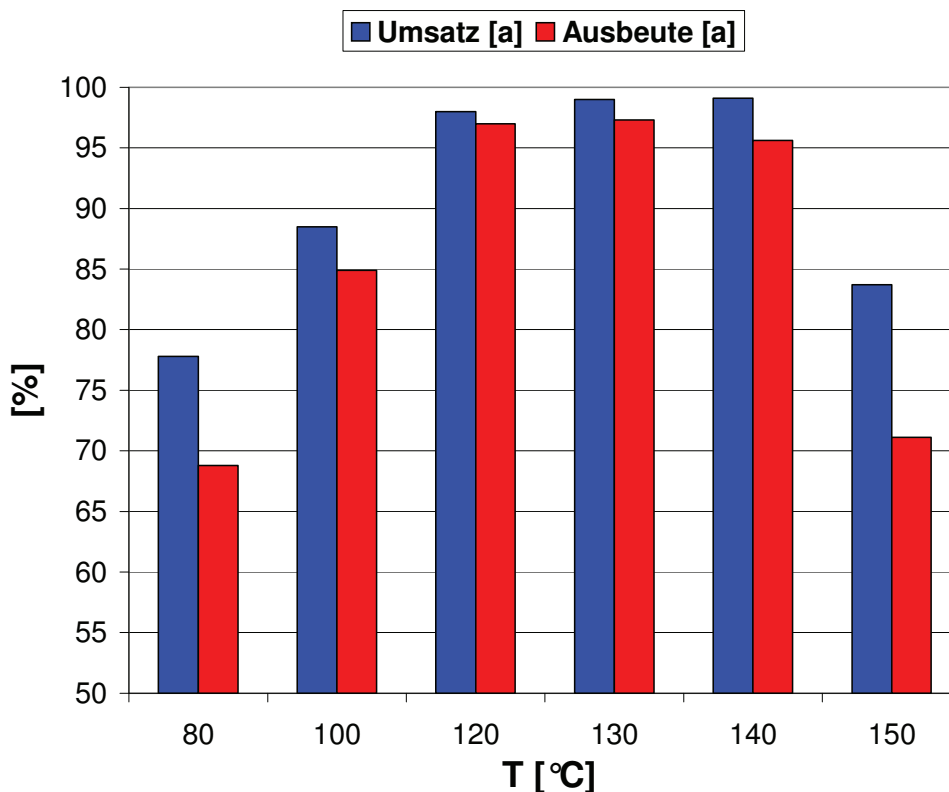


Abbildung 4-27: Hydroformylierung von Ölsäuremethylester* in AMMOENG™ 102

^[a] Bestimmt durch GC-MS.

Bei Temperaturen unter 120 °C wurde der höchstmögliche Umsatz nicht erreicht, bei Temperaturen über 140 °C fanden Zersetzungsreaktionen der ionischen Flüssigkeiten statt. Auf Grund der höheren Selektivität wurde als Reaktionstemperatur für die weiteren Versuche 120 °C festgelegt (Tabelle 4-7). Verglichen mit der Reaktionsführung im organischen Lösungsmittel, wo bei 80 °C nach 24 h 99 % Umsatz und 98 % Ausbeute realisiert werden konnten, ist die Reaktion in ionischer Flüssigkeit bei Temperaturen unter 120 °C deutlich

* Reaktionsbedingungen: 19,1 mg Rh(CO)₂acac, 162,35 mg TPPTS, 5 ml AMMOENG™ 102, 10 ml Ölsäuremethylester, p = 50 bar, t = 24 h, Mittelwert aus zwei Reaktionsergebnissen.

schlechter. Umsatz und Ausbeute lagen im Optimum auch noch gering unter denen der homogenen Reaktionsführung.

Anschließend war die Recyclierbarkeit des Katalysatorsystems Gegenstand der Untersuchungen. Die ionische Flüssigkeit bildete am Boden des Reaktors eine zähflüssige Masse, von der die organische Phase mittels einer Pipette aus dem Autoklaven entfernt wurde, während die Phase mit der ionischen Flüssigkeit im Autoklavenbehälter verblieb. Dies wurde notwendig, da sich die Viskosität des Gemisches aus Katalysatorsystem und Ionischer Flüssigkeit nach dem ersten Reaktionsdurchgang deutlich erhöhte. Ein quantitatives Entfernen aus dem Stahltopf des Autoklaven war nicht möglich. Das Absaugen der Produktphase konnte ebenfalls nicht komplett quantitativ erfolgen, da es bei Unterschreiten einer bestimmten Entfernung zwischen Pipette und Phasengrenze zu Verwirbelungen zwischen den einzelnen Phasen kam. Dennoch konnten stets mindestens 90 % der Produktphase entfernt werden. Dies führte neben den in der ionischen Flüssigkeit gelösten Anteilen an Produkt zu einer Anreicherung von Edukt bzw. Produkt während des ersten Durchgangs. Nach dem zweiten Durchgang konnte ungefähr die Menge an Produkt abgesaugt werden, die als Edukt hinzugegeben wurde. Somit erfolgte in den nächsten Zyklen keine weitere Anreicherung in der Phase der ionischen Flüssigkeit. Wie zuvor bereits angemerkt, stieg nach dem ersten Versuch die Viskosität der ionischen Flüssigkeit. Bei Reaktionstemperatur war sie augenscheinlich leichtflüssig (etwa wie Dieselmotortreibstoff), die erhöhte Viskosität konnte den Gaseintrag jedoch erschweren.

Zyklus	Umsatz ^[a]	Ausbeute an Aldehyd ^[a]
1	95 %	94 %
2	97 %	94 %
3	97 %	94 %

Tabelle 4-7: Hydroformylierung von Ölsäuremethylester* und anschließendem Recycling der Katalysatorphase mit AMMOENG™ 102

^[a] Bestimmt durch GC-MS.

* Reaktionsbedingungen: 1. Versuch: 19,1 mg Rh(CO)₂acac, 162,35 mg TPPTS, 5 ml AMMOENG™ 102, 10 ml Ölsäuremethylester, p = 50 bar, t = 24 h, T = 120 °C; weitere Versuche: Abtrennung und Wiederverwendung der Phase mit der ionischen Flüssigkeit, Zugabe von 10 ml Ölsäuremethylester, p = 50 bar, t = 24 h, T = 120 °C, Mittelwert aus zwei Reaktionsergebnissen.

Um auch quantitative Ergebnisse zum Katalysatorrecycling zu erhalten, wurde in neuen Experimenten unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie zuvor die Reaktionsmischung nach der Hydroformylierung aus Cyclohexan extrahiert, die organische Phase abgetrennt, die Phase mit der ionischen Flüssigkeit von Extraktionsmittelresten im Vakuum befreit und anschließend erneut eingesetzt. Ebenso wurde die organische Phase im Vakuum vom Extraktionsmittel befreit und analysiert. Dabei konnte festgestellt werden, dass durch die Sättigung der ionischen Flüssigkeit mit dem Produkt eine Volumenerhöhung um ca. 3 ml stattfand. Verifiziert wurde dies durch einen gravimetrisch bestätigten Verlust an Produkt. Da die ionische Flüssigkeit nun mit Produkt gesättigt war, wurde in den darauf folgenden Zyklen keine weitere Volumenerhöhung bemerkt. Alle weiteren durchgeführten Versuchsreihen bestätigten dieses Ergebnis.

Der Grad der Wiederverwendbarkeit eines Katalysatorsystems wurde durch den Austrag des Katalysators während bzw. nach der Reaktion in der Ausarbeitung bestimmt. Zur Untersuchung dieses Verlustes in der Hydroformylierung von Ölsäuremethylester in AMMOENG™ 102 wurden nach mehreren Zyklen die abgetrennten Produktphasen auf den Gehalt des Katalysatormetalls Rhodium hin mittels ICP untersucht. Dabei wurden die in Tabelle 4-8 wiedergegebenen Werte ermittelt.

Zyklus	Rhodiumverlust pro Zyklus	Rhodiumgehalt im Produkt
1	0,31 %	4 ppm
2	0,56 %	7 ppm
3	0,64 %	8 ppm
Summe	1,51 %	

Tabelle 4-8: Hydroformylierung von Ölsäuremethylester* und anschließendem Recycling der Katalysatorphase mit AMMOENG™ 102

^[a] Bestimmt durch GC-MS.

* Reaktionsbedingungen: 1. Versuch: 19,1 mg Rh(CO)₂acac, 162,35 mg TPPTS, 5 ml AMMOENG™ 102, 10 ml Ölsäuremethylester, p = 50 bar, t = 24 h, T = 120 °C; weitere Versuche: Abtrennung und Wiederverwendung der Phase mit der ionischen Flüssigkeit, Zugabe von 10 ml Ölsäuremethylester, p = 50 bar, t = 24 h, T = 120 °C, Mittelwert aus zwei Reaktionsergebnissen.

Der Verlust an Rhodium und somit an Katalysator in die Produktphase war gering, nach drei Zyklen betrug er lediglich 1,51 %.

Nach dem vierten Zyklus war eine Phasentrennung nicht mehr durchführbar. Durch die innige Durchmischung von Produkt, Edukt und ionischer Flüssigkeit und die dadurch eingebrachte mechanische Energie entstand eine Art Emulsion, die auch nicht durch Zugabe von organischen Lösungsmittel oder Wasser aufgetrennt werden konnte. Auch Zentrifugation erbrachte keine Phasentrennung. Bei sämtlichen Versuchen mit Ölsäuremethylester trat dieses Problem auf.

Die Ergebnisse zeigen eine Erhöhung des Rhodiumverlustes in jedem Zyklus. Vermutlich geschah dies durch die Erhöhung der Löslichkeit der ionischen Flüssigkeit in der organischen Phase und der dadurch erfolgten Einschleppung des Katalysatorsystems in die Produktphase. Eine verlustfreie Reaktionsführung war somit nicht zu erreichen. Dennoch war der jeweilige Verlust so gering, dass nach drei Zyklen immer noch 98,5 % des Katalysators in der Phase der ionischen Flüssigkeit vorhanden waren. Auch war kein Abfall der Katalysatorleistung festzustellen.

Bei entsprechender Auswahl der ionischen Flüssigkeit oder des Substrates ließe sich sicherlich eine hohe Zyklenzahl bei gleich bleibend guten Ergebnissen erzielen. Zwischen der Reaktionsführung mit ionischer Flüssigkeit und derjenigen mit organischem Lösungsmittel konnte in Bezug auf Umsatz und Ausbeute kein nennenswerter Unterschied gefunden werden. Die ionische Flüssigkeit schien also keinen negativen Einfluss auf das Reaktionssystem zu haben.

4.3.2 Mehrphasige Hydroformylierung von Sonnenblumenöl

Die Hydroformylierung von Sonnenblumenöl entspricht weitestgehend der Reaktionsführung der vorangegangenen Reaktionen mit Ölsäuremethylester (Abbildung 4-29). Als Sonnenblumenöl wurde ein High Oleic Sun Flower Oil der Fa. Cognis verwendet, das einen Ölsäureanteil von 96 % besitzt. Die restlichen 4 % bestehen neben anderen Fettsäuren hauptsächlich aus Stearinsäure.

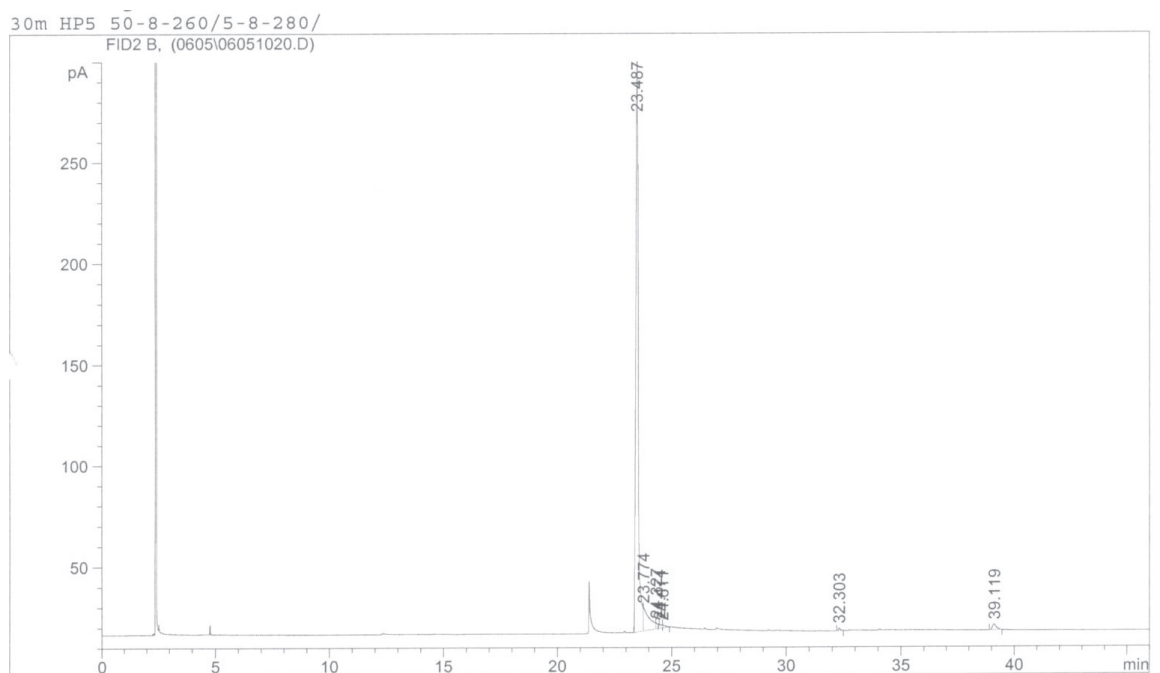


Abbildung 4-28: Gaschromatogramm von High Oleic Sun Flower Oil

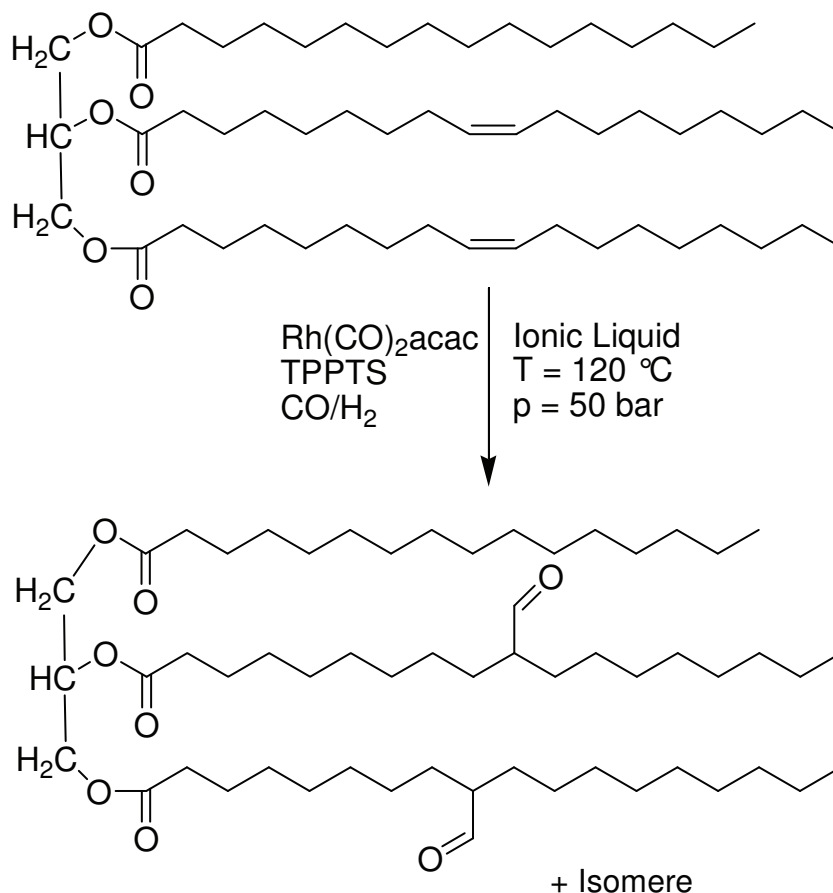


Abbildung 4-29: Hydroformylierung von Sonnenblumenöl (Struktur nur schematisch)

Durch die Hydroformylierung kann theoretisch ein breites Produktgemisch entstehen, ca. 36.000 verschiedene Produkte sind möglich. Erste Versuche in organischem Lösungsmittel zeigten aber, dass sich nur wenige Hauptprodukte bilden. Dies weckte die Hoffnung auf ähnliche Ergebnisse bei der Reaktionsführung in ionischer Flüssigkeit. Leider entstanden hier deutlich mehr Nebenprodukte. Grund dafür war vermutlich die deutlich langsamere Reaktionszeit in ionischer Flüssigkeit, wahrscheinlich hervorgerufen durch einen schlechteren Phasentransfer des Katalysators oder der Reaktionsgase.

Bei ersten Versuchen wurden die Produkte mittels GC-MS untersucht, dazu wurde on-column im GC das Produktgemisch mit Trimethylsulfoniumhydroxid zu den entsprechenden Fettsäurederivaten derivatisiert. Eine genaue Analytik gelang auf Grund der hohen Anzahl sowie der schlechten Trennung der Substanzen auf der Säule nicht. Mit großer

Wahrscheinlichkeit reagierten die Doppelbindungen vor einer Isomerisierung im Rahmen der Hydroformylierungsreaktion zu den entsprechenden 9- bzw. 10-Formylfettsäurederivaten. Der entsprechende qualitative Nachweis gelang aber nicht.

Auffällig war die gute Phasentrennung der organischen und ionischen Phase nach der Reaktion. Ließ man allerdings den Reaktionsbehälter über mehrere Stunden bis auf unter 25 °C abkühlen, so bildete das Produkt einen wachs- bis fettartigen hellgelben Feststoff.

Für die Hydroformylierung von Sonnenblumenöl wurde als Reaktionstemperatur 120 °C gewählt, um die ionische Flüssigkeit vor der Zersetzung zu bewahren. Da aber das Edukt auf Grund der Molekülstruktur nicht so schnell reagiert wie z. B. Ölsäuremethylester waren deutlich längere Reaktionszeiten von bis zu 120 Stunden bis zur kompletten Umsetzung zu beobachten.

Im Folgenden wurde die Rezyklierung in Versuchen mit 48 Stunden Reaktionszeit untersucht (Abbildung 4-30). Nach der sechsten Rezyklierung konnte wie schon zuvor beim Ölsäuremethylester keine Phasentrennung mehr herbeigeführt werden. Der Umsatz stieg nach dem ersten Zyklus (40 %) auf Werte zwischen 96 % und 98 % in den nächsten vier Zyklen, die Ausbeute stieg sukzessive von 24 % im ersten Zyklus auf 89 % im vierten, fiel dann aber im fünften Zyklus auf 53 % ab. Zu erklären ist dies durch eine schlechte Aktivierung des Katalysators in der Anfangsphase. Die dynamische Viskosität von Sonnenblumenöl liegt bei ca. 70 mPas, während die von Ölsäuremethylester bei einem Zehntel dessen liegt (ca. 7 mPas) (bei $T = 20\text{ °C}$). Durch die hohe Viskosität des Öls wurde der Gaseintrag deutlich verschlechtert, so dass eine Formierung des Katalysatorsystems signifikant langsamer vonstatten ging. Verglichen mit der Reaktionsführung in organischen Lösungsmitteln war die Reaktionszeit auch hier (wie bei den voran gegangenen Reaktionen in ionischen Flüssigkeiten) stark verlängert.

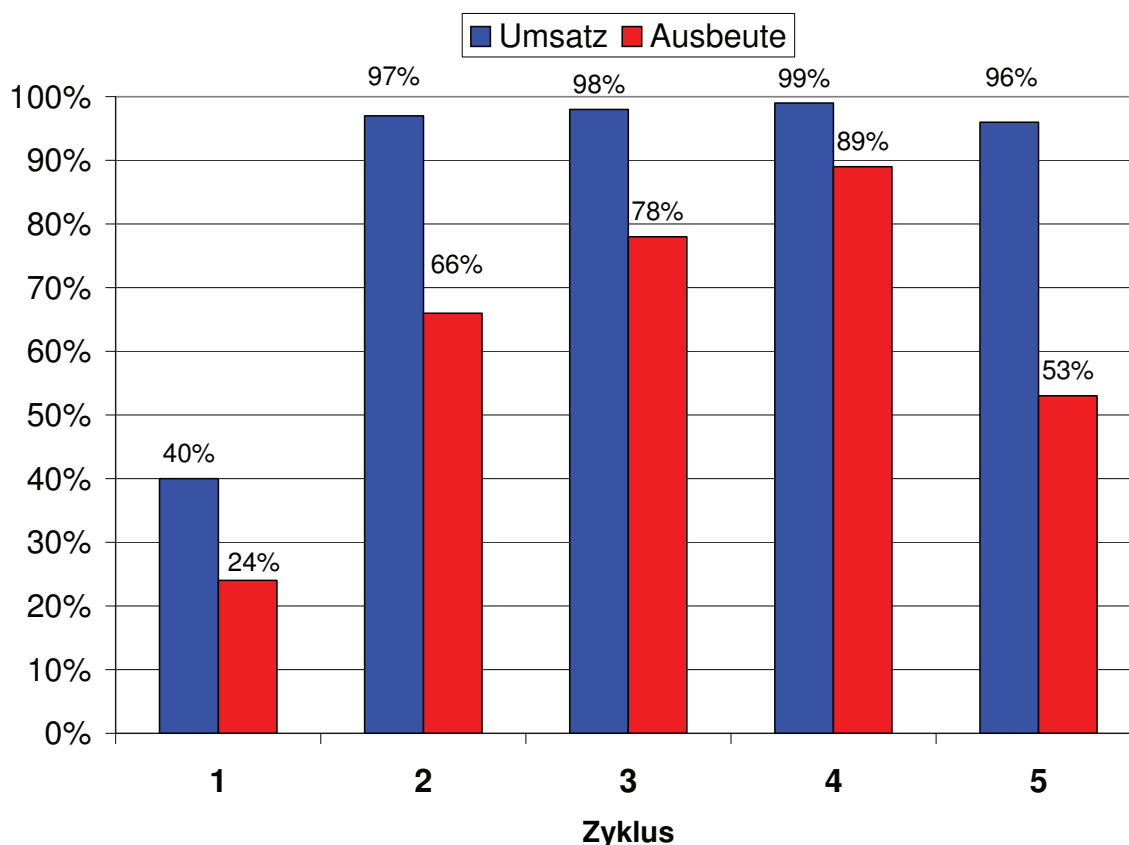


Abbildung 4-30: Hydroformylierung von Sonnenblumenöl* in AMMOENG™ 102

Der Rhodiumaustrag aus der ionischen Flüssigkeit in die Produktphase war beim Sonnenblumenöl deutlich größer als beim Ölsäuremethylester (Tabelle 4-9). Vermutlich löste sich etwas mit Katalysator versetzte ionische Flüssigkeit im Produkt und bedingt damit den hohen Rhodiumaustrag.

* Reaktionsbedingungen: 1. Versuch: 58 mg $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$, 496,3 mg TPPTS, 10 ml AMMOENG™ 102, 20 ml Sonnenblumenöl, $p = 50 \text{ bar}$, $t = 48 \text{ h}$, $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$; weitere Versuche: Abtrennung und Wiederverwendung der Phase mit der ionischen Flüssigkeit, Zugabe von 20 ml Sonnenblumenöl (entspricht 20 mmol Edukt oder 60 mmol Doppelbindungen), $p = 50 \text{ bar}$, $t = 48 \text{ h}$, $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$, Mittelwert aus zwei Reaktionsergebnissen.

4. Ergebnisse und Diskussion

Zyklus	Rhodiumverlust
1	0,7 %
2	0,8 %
3	3,2 %
4	4,5 %
5	2,3 %

Tabelle 4-9: Rhodiumverlust bei der Hydroformylierung von Sonnenblumenöl

Die Reaktion wurde ebenfalls in der ionischen Flüssigkeit AMMOENG™ 100 durchgeführt (Abbildung 4-31). Bei Verwendung von AMMOENG™ 100 als Katalysatorträger konnte, genau wie bei der von AMMOENG™ 102, nach einer Reaktionszeit von 240 h keine Phasentrennung mehr beobachtet werden. Ebenso sanken Umsatz und Ausbeute nach einem Maximum nach ca. 144 - 192 h Reaktionszeit ab.

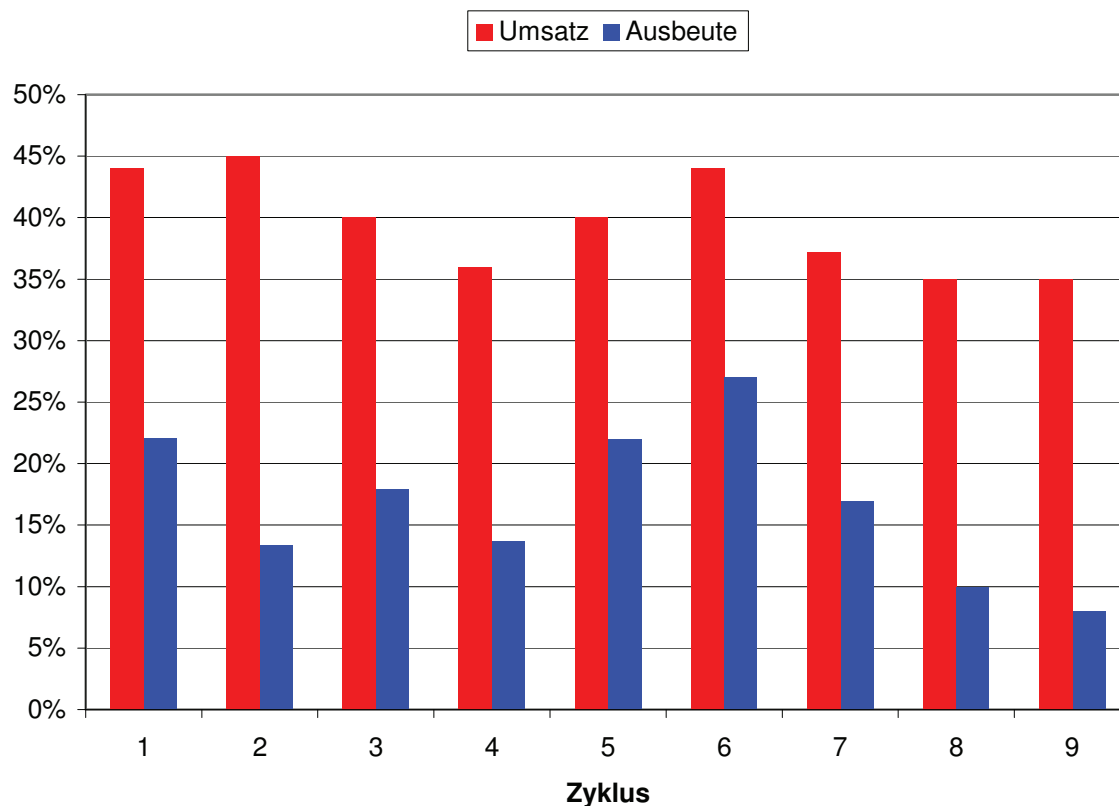


Abbildung 4-31: Hydroformylierung von Sonnenblumenöl* in AMMOENG™ 100

Für die Verwendung von nachwachsenden Rohstoffen in der Chemie sind zwei Dinge essentiell. Erstens muss der Rohstoff entweder die Eigenschaften besitzen, die man benötigt, oder aber zweitens müssen die Produkteigenschaften einfach zu erhalten sein. Die Hydroformylierung kann für den zweiten Fall ein Weg zur Nutzung ungesättigter Öle und Fette in der chemischen Industrie sein. Katalytische Reaktionen, gerade mit teuren Metallen wie Rhodium, müssen natürlich so verlaufen, dass eine Rezyklierung des Metalls bestenfalls zu 100 % möglich ist. Dies gelingt zum Beispiel beim Ruhrchemie-Rhone-Poulenc-Prozess, bei dem Propen in Wasser mittels eines wasserlöslichen Katalysatorsystems ($\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$) zu Butanal umgesetzt wird.

Bisher wurde die Rezyklierung des Katalysators bei der Hydroformylierung von Ölen und Fetten nicht beschrieben, der hier gezeigte Weg ist ein erster Schritt zur weiteren Nutzung

* Reaktionsbedingungen: 1. Versuch: 58 mg $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$, 496,3 mg TPPTS, 10 ml AMMOENG™ 100, 20 ml Sonnenblumenöl, $p = 50$ bar, $t = 24$ h, $T = 120$ °C; weitere Versuche: Abtrennung und Wiederverwendung der Phase mit der ionischen Flüssigkeit, Zugabe von 20 ml Sonnenblumenöl (entspricht 20 mmol Edukt oder 60 mmol Doppelbindungen), $p = 50$ bar, $t = 24$ h, $T = 120$ °C, Mittelwert aus zwei Reaktionsergebnissen.

von nachwachsenden Rohstoffen, auf dessen Grundlage weitere Schritte folgen können. Die hier dargestellten Reaktionen mit den genutzten ionischen Flüssigkeiten zeigten deutlich die Realisierbarkeit des Prozesses. Der noch recht hohe Katalysatorverlust und die langen Reaktionszeiten bei, im Vergleich zu den einphasigen Prozessen oder der Reaktion mit Ölsäuremethylester, schlechten Umsätzen und Ausbeuten machen eine wirtschaftliche Nutzung dieses vorgestellten Systems nicht denkbar. Auf Grund der großen Auswahl an ionischen Flüssigkeiten lässt sich jedoch sicherlich ein Reaktionsmedium finden, das geeignet ist, einen im Labormaßstab wirtschaftlichen Prozess zu gestalten. Die Reaktionszeiten müssen bei ständig hohen Umsätzen und niedrigem Katalysatorverlust verkürzt werden. Helfen könnten dabei auch andere als hier benutzte Liganden bzw. Katalysatorsysteme. Ein Problem bleibt aber wohl bestehen: Die Hydroformylierung ist eine relativ schnelle Reaktion. Der Einsatz von hochviskosen Edukten (Sonnenblumenöl) und Lösungsmitteln (ionischen Flüssigkeiten) führt zu starken Stofftransportlimitierungen.

Da ionische Flüssigkeiten allerdings noch eine Zeit lang relativ teuer bleiben werden, obwohl es schon kommerzielle Hersteller gibt, ist eine wirtschaftliche Nutzung dieses Reaktionssystems bei diesen vergleichsweise schlechten turn over frequencies (TOF) nicht in Sicht. Einzig die Erzeugung eines hochpreisigen Produktes würde derzeit die Nutzung dieses Systems rechtfertigen.

5 Diskussion und Ausblick

Die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse zeigen deutlich, dass natürliche Öle und Fette das Potential haben, in der chemischen Industrie auch als Rohstoffe und nicht nur als Energielieferant (Biodiesel) eingesetzt zu werden. Nachwachsende Rohstoffe haben jedoch die Eigenschaft, ein großes Spektrum an chemischen Verbindungen zu liefern - so können in einer Ölsorte leicht fünf und mehr Fettsäuren in veränderlichen Anteilen vorhanden sein. Diese Häufung chemisch unterschiedlicher und teilweise unerwünschter Verbindungen in einem Edukt (gesättigte, ein- und mehrfach ungesättigte Fettsäuren), die sich darüber hinaus nur äußerst schlecht trennen lassen, machte die chemische Verwertung uninteressant. Erst mit dem Aufkommen neuer Züchtungen, bei denen zum Beispiel beim High Oleic Sunflower Oil ein Ölsäureanteil am Fettsäurespektrum von 96 % und mehr erreicht werden konnte, findet sich ein verwertbarer Rohstoff für chemische Reaktionen, insbesondere an der Doppelbindung der ungesättigten Fettsäurereste.

Ölsäureester oder (hoch) ölsäurehaltige Fette stellen kein Problem für die Hydroformylierung an sich dar, die Auftrennung der Produkte hingegen gestaltet sich als sehr schwierig, da sich mit den hier verwendeten Katalysatorsystemen eine ausreichend selektive Hydroformylierung nicht durchführen lässt. Entweder die entstehenden Hydroformylierungsprodukte werden so wie sie sind eingesetzt, zum Beispiel als Schmierstoffe, Comonomere oder Additive. Dies kann aber nur funktionieren, wenn die Nebenprodukte sich als unschädlich für das Endprodukt herausstellen. Oder aber es muss ein Katalysatorsystem gefunden werden, das eine höchst selektive Hydroformylierung bewirkt. So erhielte man ein definiertes, nach möglichen Reinigungsschritten (Destillation, Extraktion) sauberes Produkt, das sich dann einfach weiterverarbeiten ließe.

Ein weiterer wichtiger Aspekt für eine kommerzielle Nutzung einer katalytischen Reaktion mit Ölen und Fetten ist die Rezyklierung des Katalysatorsystems oder zumindest aber des Katalysatormetalls. Die in dieser Arbeit verwendeten ionischen Flüssigkeiten zeigten ein gutes Potential für diese Reaktionsführung. Allerdings ließ die Rezyklierbarkeit auf Grund der schwierigen Phasentrennung nach wenigen Versuchen deutlich nach, bis dahin gehend, dass keine Phasentrennung mehr initiiert werden konnte. Auch die Hitzebeständigkeit der ionischen Flüssigkeiten lässt noch Spielraum zur Optimierung, bei lang anhaltender Erwärmung wie in den dargestellten Versuchen zeigte sich eine langsame, aber deutliche Verschlechterung der Qualität der ionischen Flüssigkeit. Anscheinend zersetzt sich die verwendete ionische Flüssigkeit mit der Zeit unter den Reaktionsbedingungen. Dies ist wohl auf die Fettsäure- und Polyethylenglykolketten zurückzuführen. Leider waren andere ionische Flüssigkeiten wegen ihrer schlechten Lösungseigenschaften für diese Experimente nicht geeignet.

Eine weitere Forschung zur Verbesserung der Rezyklisierung ist unbedingt erforderlich. Dabei könnten auch neue Methoden wie Supported Ionic Liquid Phase (SILP) (Riisager 2005) eine Rolle spielen. Momentan ist SILP aber nur für gasförmige Reaktanden nutzbar, da schon eine geringe Löslichkeit der ionischen Flüssigkeit in den Substraten zu einer Ablösung des immobilisierten Films und zudem zu einer Zerstörung der Katalysatorphase führt. Die Verwendung anderer ionischer Flüssigkeiten oder gar anderer Mehrphasensysteme wie superkritisches CO₂ allein oder in Kombination mit ionischen Flüssigkeiten wären möglich und zu untersuchen. In den durchgeführten Versuchen stellte sich die Nutzung von Wasser als Katalysatorphase allerdings als äußerst hinderlich dar. Die Hydroformylierung funktionierte, dies konnte nachgewiesen werden, die Trennung der nun als Tenside funktionierenden Produkte vom Reaktionsgemisch war jedoch nicht möglich. Es konnten keine präparativen Mengen isoliert werden.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Hydroformylierung von ungesättigten Ölen und Fetten im Labormaßstab durchaus möglich ist, ebenso wie die präparative Darstellung entsprechender Mengen. Während der gesamten Arbeit wurden aus den Versuchen mit Ölsäuremethylester und mit High Oleic Sunflower Oil je ca. 250 ml isoliert. Weitere Versuche damit wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

Der Nutzung dieses Verfahrens mit Ölen und Fetten aus nachwachsenden Rohstoffen in der chemischen Industrie hingegen stehen noch einige nicht gelöste Probleme, wie die mangelnde Rezyklierbarkeit, die mitunter schlechte Eduktqualität, die schlechte Trennbarkeit der Produkte und Nebenprodukte sowie die schlechte Selektivität entgegen.

Die im ersten Teil dieser Arbeit durchgeführten Versuche mit hoch selektiven Katalysatorsystemen zeigen in zweierlei Hinsicht hervorragende Ergebnisse. Zum einen konnte ein hoch aktives Katalysatorsystem mit TOF von bis zu 44.000 h⁻¹ gefunden werden, zum anderen zeigte das eingesetzte System aus Rhodium und BIPHEPHOS eine außergewöhnlich hohe Selektivität bei allen Olefinen bis C₁₂. Neben den einfachen Alkenen wie Hexen oder Octen konnten auch substituierte Alkene wie das Hex-5-en-1-ol oder ein Alkengemisch (cis- und trans-2-Penten) mit nahezu 100 %iger Selektivität zum endständigen Aldehyd umgesetzt werden. Ein solches Katalysatorsystem bietet ein hohes Potential für eine Weiterentwicklung. Für die Nutzung bedeutet dies, gerade im Labormaßstab, einen einfachen Weg zur hochselektiven Funktionalisierung von olefinischen Verbindungen. Die industrielle Anwendung verlangt aber nach einer Rezyklisierung oder nach einem wertvollen Produkt, dass die Verwendung von Rhodium oder die doch hohe Rate an Hydrierung wieder wirtschaftlich vertretbar macht. Dies wäre entsprechend also nur für die pharmazeutische oder Spezialchemie der Fall.

Die Nutzung von ionischen Flüssigkeiten als Katalysatorträger wird in den nächsten Jahren an Bedeutung gewinnen. Sobald hitzestabile und gleichzeitig günstige ionische Flüssigkeiten entwickelt werden, steht ihrem Einsatz in solchen Reaktionen nichts mehr im Wege, eine ständig einwandfreie Phasentrennung vorausgesetzt.

Zur Verwendung von nachwachsenden Rohstoffen wird es in mittel- bis langfristiger Zeit keine Alternative mehr geben. Allein die Erzeugung von Bioethanol und Biogas mittels Nutzpflanzen zur Energiegewinnung ist in den letzten Jahren deutlich gestiegen. Die Leistung der in Deutschland gebauten Biogasanlagen hat sich von 2005 bis 2008 auf 1.400 MW elektrischer Leistung mehr als verdoppelt (FNR 2007), die Forderung der EU nach einem vermehrten Einsatz von Kraftstoffen aus nachwachsenden Rohstoffen (E5/E10-Kraftstoff) wird auch die Bioethanolproduktion weiter ansteigen lassen.

Letztendlich wird Biodiesel zu Gunsten von Biomass-to-liquid Kraftstoffen verdrängt werden, aus diesen Anlagen kann man nahezu alle Biomasseträger zu Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff vergasen und sie mittels Fischer-Tropsch-Synthese wieder zu Kraftstoffen oder Chemikalien umsetzen. Die Bioraffinerien, insbesondere die auf Ligno-Cellulose basieren, werden in den nächsten Jahrzehnten, nachdem die USA schon deutlich in deren Entwicklung und Nutzung in Vorsprung zur EU getreten sind, auch hier die Grundchemikalien zum Beispiel für Kunststoffe und Pharmazeutika liefern.

Der hohe Ölpreis Mitte 2008 schob die Entwicklung dieser Prozesse an, die nachhaltige Nutzung nachwachsender Rohstoffe darf aber nicht durch den zur Zeit (Januar 2009) relativ niedrigen Rohölpreis wieder vernachlässigt werden. Der politische Wille zur vermehrten Verwendung nachwachsender Rohstoffe ist da, das zeigt auch die erneute Novellierung des Gesetzes für den Vorrang erneuerbarer Energien (Erneuerbare-Energien-Gesetz), demnach der Anteil erneuerbare Energien bis 2020 auf 25 – 30 % zu erhöhen ist.

Es bleibt zu hoffen, dass neben der Politik auch die chemische Industrie den Willen zu Nutzung nachwachsender Rohstoffe nicht nur aus Prestige Gründen aufbringt.

6 Zusammenfassung

Die Hydroformylierung von pflanzlichen Ölen und Fetten stand im Mittelpunkt dieser Arbeit. Im Sinne einer nachhaltigen Entwicklung der Chemie stehen nachwachsende Rohstoffe nach wie vor im Focus der Substituierung von Rohöl und anderen fossilen Rohstoffen.

Für das Verständnis der Reaktion und der Reaktionsführung wurden verschieden Substrate wie Penten, Hexen, Octen, Decen und Dodecen sowie substituierte Olefine wie Undecensäureethylester und Hex-5-en-1-ol mit verschiedenen Katalysatorsystemen in der Hydroformylierungsreaktion verwendet.

Dabei stellte sich der Ligand BIPHEPHOS als besonders regioselektiv in der isomerisierenden Hydroformylierung heraus. Bei der Verwendung eines Rhodium-BIPHEPHOS-Systems als Katalysator konnten TOF bis 44.000 h^{-1} erreicht werden. Daneben konnten mit nahezu 100 %iger Regioselektivität bei Ausbeuten von bis zu 80 % auch bei der Nutzung interner Olefine als Edukt terminale Aldehyde isoliert werden. Leider konnten bei Verwendung von Ölsäuremethylester die Ergebnisse der ersten Versuche nicht erreicht werden. Die Hydroformylierung von olefinischen nachwachsenden Rohstoffen, hier insbesondere hoch ölsäurehaltiges Sonnenblumenöl sowie Ölsäuremethylester, wurde sowohl in organischen Lösungsmitteln als auch in ionischen Flüssigkeiten als Katalysatorträger durchgeführt. Dabei konnten bis zu neun Rezyklierungen der Katalysatorphase vorgenommen werden, die Ausbeute von bis zu 89 % bei 96 % Umsatz allerdings erreichte nach nur 4 Zyklen ihr Maximum. Die Produkte konnten einfach durch Dekantieren bei Raumtemperatur isoliert werden.

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass bei der Wahl des richtigen Liganden bemerkenswert hohe Regioselektivitäten bei der Hydroformylierung interner und terminaler Olefine möglich sind. Ebenso wurde gezeigt, dass die Hydroformylierung von Ölsäuremethylester und von High Oleic Sunflower Oil unter Zuhilfenahme von ionischen Flüssigkeiten mit mehrfacher Katalysatorrezyklierung unter hohen Umsätzen und Ausbeuten verläuft. Dabei sind allerdings lange Reaktionszeiten notwendig.

7 Material und Methoden

7.1 Geräteliste

7.1.1 Laborreaktor

Parr Instrument Micro Reaktor 4590 mit 100 ml Edelstahldruckbehälter und Gaseintragsrührer

7.1.2 Gaschromatographie

Hewlett-Packard 5890 mit Säule HP 5 (30m)

Temperaturprofil:

50°C – 8 K/min – 260 °C – 5 min – 8 K/min – 280 °C – 5 min – 8 K/min – 300 °C

7.1.3 Massenspektrometrie mit gekoppelter Gaschromatographie

Agilen 6890 N / 5973 mit Säule HP 5 (30m)

Temperaturprofil:

50°C – 8 K/min – 260 °C – 5 min – 8 K/min – 280 °C – 5 min – 8 K/min – 300 °C

Die GC- sowie GC/MS-Messungen wurden von der Abteilung Analytik des Leibniz-Institutes für Katalyse durchgeführt.

Für die Messungen des Rhodiumgehaltes wurden die Proben im Betriebsstofflabor des Lehrstuhls für Kolbenmaschinen / Verbrennungsmotoren der Fakultät Maschinenbau und Schiffstechnik, Leiterin Frau Dr. Ulrike Schümann, mittels ICP gemessen.

7.2 Chemikalienliste

Substanz	Hersteller
Alle Lösungsmittel	Fluka
2-Penten	Fluka
1-Penten	Fluka
1-Hexen	Fluka
5-Hex-en-1-ol	Fluka
1-Octen	Fluka
1-Decen	Fluka
1-Dodecen	Fluka
1-Undecensäureethylester	Fluka
Ölsäuremethylester	Fluka
High Oleic Sunflower Oil	Cognis (Spende)
Trimethylsulfoniumhydroxid	Fluka
Alle ionischen Flüssigkeiten	Solvent Innovation (Spende)
Triphenylphosphin	Aldrich
TPPTS	Strem
Rhodiumdicarbonylacetylacetonat	Strem
Alle anderen Liganden	Präparativ hergestellt
Argon	Linde
Synthesegas	Linde

Die Lösungsmittel wurden über Natrium getrocknet und unter Argon und mit Molsieb 4 Å aufbewahrt. Die ionischen Flüssigkeiten wurden dreimal für jeweils 24 h mittels Unterdruck entgast und anschließend unter Argon aufbewahrt. Ölsäuremethylester und High Oleic Sunflower Oil wurden mittels Molsieb 4 Å getrocknet und unter Argon aufbewahrt. Rhodiumdicarbonylacetylacetonat wurde in entsprechender Konzentration in Toluol abs. gelöst, die Lösung wurde entgast und unter Argon aufbewahrt. Alle luft- und wasserempfindlichen Stoffe wurden mittels Schlenktechnik gehandhabt.

7.3 Herstellung von BIPHEPHOS

150 mmol (28,1 g) 2,2'-Biphenol werden in 49 ml Phosphortrichlorid 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt und anschließend im Vakuum destilliert. Das Produkt ist 1,1'-Biphenyl-2,2'-diylphosphorochloridite, eine viskose, farblose klare Flüssigkeit mit hohem Brechungsindex.

2,8 mmol (0,7 g) 1,1'-Biphenyl-2,2'-diylphosphorochloridite werden bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ in 0,3 ml wasserfreiem Toluol gelöst. Unter Ausschluss von Sauerstoff wird innerhalb von 15 min eine Lösung aus 1,4 mmol (0,5 g) 2,2'-Dihydroxy-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-dimethoxy-1,1'-biphenyl, 0,8 ml Triethylamin (destilliert) und 6 ml wasserfreiem Toluol unter Rühren hinzugegeben. Über Nacht wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt, anschließend werden 7 ml Wasser hinzugegeben, die ausfallenden weißen Kristalle werden abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

7.4 Durchführung der Hydroformylierungsreaktionen

Alle Hydroformylierungsreaktionen wurden aus Gründen der Reproduzierbarkeit generell mindestens zweimal durchgeführt: Als Versuchsergebnis wurde jeweils der Mittelwert der einzelnen Ergebnisse angegeben.

7.4.1 Hydroformylierung von 1-Dodecen in Toluol mit Triphenylphosphin

2,25 μmol $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ als Lösung in 0,5 ml Toluol, 11,25 μmol Triphenylphosphin als Lösung in 0,5 ml Toluol, 6,5 ml Toluol abs. und 22,5 mmol (5 ml) 1-Dodecen werden in einen 100 ml Reaktionsbehälter gegeben. Nach je dreimaligem Spülen mit Argon und Synthesegas wird ein Synthesegasdruck von $p = 60\text{ bar}$ eingestellt und auf Reaktionstemperatur von $T = 50 - 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ (je nach Versuch) unter Rühren ($1000\text{ }^{\text{min}}$) hochgeheizt. Nach dem Aufheizen beginnt die Reaktionszeit von $t = 5\text{ h}$. Nach dem Stoppen der Reaktion mit einem Eis-/Wasserbad wird das Reaktionsgefäß entspannt, dreimal mit Argon gespült und geöffnet. Es wird eine Probe für die Gaschromatographie (Hewlett-Packard 5890 mit Säule HP 5 (30m), Temperaturprofil: $50\text{ }^{\circ}\text{C} - 8\text{ K/min} - 260\text{ }^{\circ}\text{C} - 5\text{ min} - 8\text{ K/min} - 280\text{ }^{\circ}\text{C} - 5\text{ min} - 8\text{ K/min} - 300\text{ }^{\circ}\text{C}$) entnommen. Isoliert man die Produkte, entfernt man zuerst den Katalysator durch dreimaliges Waschen mit Wasser, man trocknet die gesammelten organischen Phasen mit Natriumsulfat. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Durch destillieren im Vakuum erhält man die resultierenden Aldehyde als klare, leicht gelbliche Flüssigkeit.

7.4.2 Hydroformylierung von 1-Dodecen in Toluol mit steigenden Rhodium-Triphenylphosphin-Verhältnissen

2,25 μmol $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ als Lösung in 0,5 ml Toluol und 0 – 45 μmol Triphenylphosphin (je nach Versuch) als Lösung in 0 - 2 ml Toluol werden in einem 100 ml Reaktionsbehälter vorgelegt. Dazu wird bis zu einem Gesamtvolumen von 7 ml Toluol abs. gegeben und anschliessend 22,5 mmol (5 ml) 1-Dodecen zudosiert. Nach je dreimaligem Spülen mit Argon und Synthesegas wird ein Synthesegasdruck von $p = 60$ bar eingestellt und auf Reaktionstemperatur von $T = 80$ °C unter Rühren (1000 min^{-1}) hochgeheizt. Nach dem Aufheizen beginnt die Reaktionszeit von $t = 1$ h. Nach dem Stoppen der Reaktion mit einem Eis-/Wasserbad wird das Reaktionsgefäß entspannt, dreimal mit Argon gespült und geöffnet. Es wird eine Probe für die Gaschromatographie (Hewlett-Packard 5890 mit Säule HP 5 (30m), Temperaturprofil: $50^\circ\text{C} - 8$ K/min – 260 °C – 5 min – 8 K/min – 280 °C – 5 min – 8 K/min – 300 °C) entnommen.

7.4.3 Hydroformylierung von 1-Dodecen in Toluol mit Triphenylphosphin, Tri-n-butylphosphin, Tri-tert.-butylphosphin und Tri-(ortho-tolyl)-phosphin

2,25 μmol $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ als Lösung in 0,5 ml Toluol und 11,25 μmol Triphenylphosphin oder 11,25 μmol Tri-n-butylphosphin oder 11,25 μmol Tri-tert.-butylphosphin oder 11,25 μmol Tri-(ortho-tolyl)-phosphin als Lösung in 0,5 ml Toluol werden in einem 100 ml Reaktionsbehälter vorgelegt. Dazu werden 6,5 ml Toluol abs. gegeben und anschliessend 22,5 mmol (5 ml) 1-Dodecen zudosiert. Nach je dreimaligem Spülen mit Argon und Synthesegas wird ein Synthesegasdruck von $p = 60$ bar eingestellt und auf Reaktionstemperatur von $T = 80$ °C unter Rühren (1000 min^{-1}) hochgeheizt. Nach dem Aufheizen beginnt die Reaktionszeit von $t = 1$ h. Nach dem Stoppen der Reaktion mit einem Eis-/Wasserbad wird das Reaktionsgefäß entspannt, dreimal mit Argon gespült und geöffnet. Es wird eine Probe für die Gaschromatographie (Hewlett-Packard 5890 mit Säule HP 5 (30m), Temperaturprofil: $50^\circ\text{C} - 8$ K/min – 260 °C – 5 min – 8 K/min – 280 °C – 5 min – 8 K/min – 300 °C) entnommen.

7.4.4 Hydroformylierung von 1-Dodecen in Toluol mit DIPHOS, NAPHOS, 1-(Phenyl((Z)-2-(diphenyl-phosphino)-vinyl)phosphino)benzol oder 1-(Phenyl(1-(diphenylphosphino)vinyl)-phosphino)benzol

2,25 μmol $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ als Lösung in 0,5 ml Toluol und 5,625 μmol DIPHOS oder 5,265 μmol NAPHOS oder 5,625 μmol 1-(Phenyl((Z)-2-(diphenyl-phosphino)-vinyl)phosphino)benzol oder 5,625 μmol 1-(Phenyl(1-(diphenylphosphino)vinyl)-phosphino)benzol als Lösung in 0,5 ml Toluol werden in einem 100 ml Reaktionsbehälter vorgelegt. Dazu werden 6,5 ml Toluol abs. gegeben und anschliessend 22,5 mmol (5 ml) 1-Dodecen zudosiert. Nach je dreimaligem Spülen mit Argon und Synthesegas wird ein Synthesegasdruck von $p = 60$ bar eingestellt und auf Reaktionstemperatur von $T = 120$ °C unter Rühren (1000 min^{-1}) hochgeheizt. Nach dem Aufheizen beginnt die Reaktionszeit von $t = 5$ h. Nach dem Stoppen der Reaktion mit einem Eis-/Wasserbad wird das Reaktionsgefäß entspannt, dreimal mit Argon gespült und geöffnet. Es wird eine Probe für die Gaschromatographie (Hewlett-Packard 5890 mit Säule HP 5 (30m), Temperaturprofil: $50^\circ\text{C} - 8$ K/min – 260 °C – 5 min – 8 K/min – 280 °C – 5 min – 8 K/min – 300 °C) entnommen.

7.4.5 Hydroformylierung von 1-Penten mit BIPHEPHOS

4,5 μmol $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ als Lösung in 1 ml Toluol und 22,5 μmol BIPHEPHOS werden in einem 100 ml Reaktionsbehälter vorgelegt. Dazu werden 10 ml Toluol abs. gegeben und anschliessend 45 mmol (5 ml) 1-Penten zudosiert. Nach je dreimaligem Spülen mit Argon und Synthesegas wird ein Synthesegasdruck von $p = 30$ bar eingestellt und auf Reaktionstemperatur von $T = 160$ °C unter Rühren (1000 min^{-1}) hochgeheizt. Nach dem Aufheizen beginnt die Reaktionszeit von $t = 1$ h. Nach dem Stoppen der Reaktion mit einem Eis-/Wasserbad wird das Reaktionsgefäß entspannt, dreimal mit Argon gespült und geöffnet. Es wird eine Probe für die Gaschromatographie (Hewlett-Packard 5890 mit Säule HP 5 (30m), Temperaturprofil: $50^\circ\text{C} - 8$ K/min – 260 °C – 5 min – 8 K/min – 280 °C – 5 min – 8 K/min – 300 °C) entnommen.

7.4.6 Hydroformylierung von 1-Hexen mit BIPHEPHOS

4,5 μmol $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ als Lösung in 1 ml Toluol und 22,5 μmol BIPHEPHOS werden in einem 100 ml Reaktionsbehälter vorgelegt. Dazu werden 10 ml Toluol abs. gegeben und anschliessend 45 mmol (5,6 ml) 1-Hexen zudosiert. Nach je dreimaligem Spülen mit Argon und Synthesegas wird ein Synthesegasdruck von $p = 30$ bar eingestellt und auf Reaktionstemperatur von $T = 120$ °C unter Rühren (1000 min^{-1})

^{min}) hochgeheizt. Nach dem Aufheizen beginnt die Reaktionszeit von $t = 1$ h. Nach dem Stoppen der Reaktion mit einem Eis-/Wasserbad wird das Reaktionsgefäß entspannt, dreimal mit Argon gespült und geöffnet. Es wird eine Probe für die Gaschromatographie (Hewlett-Packard 5890 mit Säule HP 5 (30m), Temperaturprofil: $50^{\circ}\text{C} - 8 \text{ K/min} - 260^{\circ}\text{C} - 5 \text{ min} - 8 \text{ K/min} - 280^{\circ}\text{C} - 5 \text{ min} - 8 \text{ K/min} - 300^{\circ}\text{C}$) entnommen.

7.4.7 Hydroformylierung von 1-Octen mit BIPHEPHOS

$4,5 \mu\text{mol Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ als Lösung in 1 ml Toluol und $22,5 \mu\text{mol BIPHEPHOS}$ werden in einem 100 ml Reaktionsbehälter vorgelegt. Dazu werden 10 ml Toluol abs. gegeben und anschliessend 45 mmol (7,1 ml) 1-Octen zudosiert. Nach je dreimaligem Spülen mit Argon und Synthesegas wird ein Synthesegasdruck von $p = 30$ bar eingestellt und auf Reaktionstemperatur von $T = 120^{\circ}\text{C}$ unter Rühren (1000 min^{-1}) hochgeheizt. Nach dem Aufheizen beginnt die Reaktionszeit von $t = 1$ h. Nach dem Stoppen der Reaktion mit einem Eis-/Wasserbad wird das Reaktionsgefäß entspannt, dreimal mit Argon gespült und geöffnet. Es wird eine Probe für die Gaschromatographie (Hewlett-Packard 5890 mit Säule HP 5 (30m), Temperaturprofil: $50^{\circ}\text{C} - 8 \text{ K/min} - 260^{\circ}\text{C} - 5 \text{ min} - 8 \text{ K/min} - 280^{\circ}\text{C} - 5 \text{ min} - 8 \text{ K/min} - 300^{\circ}\text{C}$) entnommen.

7.4.8 Hydroformylierung von 1-Decen mit BIPHEPHOS

$4,5 \mu\text{mol Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ als Lösung in 1 ml Toluol und $22,5 \mu\text{mol BIPHEPHOS}$ werden in einem 100 ml Reaktionsbehälter vorgelegt. Dazu werden 10 ml Toluol abs. gegeben und anschliessend 45 mmol (8,5 ml) 1-Decen zudosiert. Nach je dreimaligem Spülen mit Argon und Synthesegas wird ein Synthesegasdruck von $p = 30$ bar eingestellt und auf Reaktionstemperatur von $T = 120^{\circ}\text{C}$ unter Rühren (1000 min^{-1}) hochgeheizt. Nach dem Aufheizen beginnt die Reaktionszeit von $t = 1$ h. Nach dem Stoppen der Reaktion mit einem Eis-/Wasserbad wird das Reaktionsgefäß entspannt, dreimal mit Argon gespült und geöffnet. Es wird eine Probe für die Gaschromatographie (Hewlett-Packard 5890 mit Säule HP 5 (30m), Temperaturprofil: $50^{\circ}\text{C} - 8 \text{ K/min} - 260^{\circ}\text{C} - 5 \text{ min} - 8 \text{ K/min} - 280^{\circ}\text{C} - 5 \text{ min} - 8 \text{ K/min} - 300^{\circ}\text{C}$) entnommen.

7.4.9 Hydroformylierung von 1-Dodecen mit BIPHEPHOS

$4,5 \mu\text{mol Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ als Lösung in 1 ml Toluol und $22,5 \mu\text{mol BIPHEPHOS}$ werden in einem 100 ml Reaktionsbehälter vorgelegt. Dazu werden 10 ml Toluol

abs. gegeben und anschliessend 45 mmol (10 ml) 1-Dodecen zudosiert. Nach je dreimaligem Spülen mit Argon und Synthesegas wird ein Synthesegasdruck von $p = 30$ bar eingestellt und auf Reaktionstemperatur von $T = 120$ °C unter Rühren (1000 min^{-1}) hochgeheizt. Nach dem Aufheizen beginnt die Reaktionszeit von $t = 1$ h. Nach dem Stoppen der Reaktion mit einem Eis-/Wasserbad wird das Reaktionsgefäß entspannt, dreimal mit Argon gespült und geöffnet. Es wird eine Probe für die Gaschromatographie (Hewlett-Packard 5890 mit Säule HP 5 (30m), Temperaturprofil: $50^\circ\text{C} - 8\text{ K/min} - 260^\circ\text{C} - 5\text{ min} - 8\text{ K/min} - 280^\circ\text{C} - 5\text{ min} - 8\text{ K/min} - 300^\circ\text{C}$) entnommen.

7.4.10 Hydroformylierung von 1-Dodecen mit BIPHEPHOS im Rhodium-Olefin-Verhältnis von 1 : 100.000

$0,45\text{ }\mu\text{mol Rh(CO)}_2\text{acac}$ als Lösung in 1 ml Toluol und $2,25\text{ }\mu\text{mol BIPHEPHOS}$ werden in einem 100 ml Reaktionsbehälter vorgelegt. Dazu werden 10 ml Toluol abs. gegeben und anschliessend 45 mmol (10 ml) 1-Dodecen zudosiert. Nach je dreimaligem Spülen mit Argon und Synthesegas wird ein Synthesegasdruck von $p = 30$ bar eingestellt und auf Reaktionstemperatur von $T = 140$ °C unter Rühren (1000 min^{-1}) hochgeheizt. Nach dem Aufheizen beginnt die Reaktionszeit von $t = 1$ h. Nach dem Stoppen der Reaktion mit einem Eis-/Wasserbad wird das Reaktionsgefäß entspannt, dreimal mit Argon gespült und geöffnet. Es wird eine Probe für die Gaschromatographie (Hewlett-Packard 5890 mit Säule HP 5 (30m), Temperaturprofil: $50^\circ\text{C} - 8\text{ K/min} - 260^\circ\text{C} - 5\text{ min} - 8\text{ K/min} - 280^\circ\text{C} - 5\text{ min} - 8\text{ K/min} - 300^\circ\text{C}$) entnommen.

7.4.11 Hydroformylierung von Hex-1-en-5-ol mit BIPHEPHOS

$4,5\text{ }\mu\text{mol Rh(CO)}_2\text{acac}$ als Lösung in 1 ml Toluol und $22,5\text{ }\mu\text{mol BIPHEPHOS}$ werden in einem 100 ml Reaktionsbehälter vorgelegt. Dazu werden 10 ml Toluol abs. gegeben und anschließend 45 mmol (5,4 ml) Hex-1-en-5-ol zudosiert. Nach je dreimaligem Spülen mit Argon und Synthesegas wird ein Synthesegasdruck von $p = 30$ bar eingestellt und auf Reaktionstemperatur von $T = 130$ °C unter Rühren (1000 min^{-1}) hochgeheizt. Nach dem Aufheizen beginnt die Reaktionszeit von $t = 1$ h. Nach dem Stoppen der Reaktion mit einem Eis-/Wasserbad wird das Reaktionsgefäß entspannt, dreimal mit Argon gespült und geöffnet. Es wird eine Probe für die Gaschromatographie (Hewlett-Packard 5890 mit Säule HP 5 (30m), Temperaturprofil: $50^\circ\text{C} - 8\text{ K/min} - 260^\circ\text{C} - 5\text{ min} - 8\text{ K/min} - 280^\circ\text{C} - 5\text{ min} - 8\text{ K/min} - 300^\circ\text{C}$) entnommen.

7.4.12 Hydroformylierung von 2-Penten mit BIPHEPHOS

4,5 μmol $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ als Lösung in 1 ml Toluol und 22,5 μmol BIPHEPHOS werden in einem 100 ml Reaktionsbehälter vorgelegt. Dazu werden 10 ml Toluol abs. gegeben und anschließend 45 mmol (5 ml) 2-Penten (Isomerengemisch) zudosiert. Nach je dreimaligem Spülen mit Argon und Synthesegas wird ein Synthesegasdruck von $p = 30$ bar eingestellt und auf Reaktionstemperatur von $T = 160$ °C unter Rühren ($1000\text{ }^{-\text{min}}$) hochgeheizt. Nach dem Aufheizen beginnt die Reaktionszeit von $t = 1$ h. Nach dem Stoppen der Reaktion mit einem Eis-/Wasserbad wird das Reaktionsgefäß entspannt, dreimal mit Argon gespült und geöffnet. Es wird eine Probe für die Gaschromatographie (Hewlett-Packard 5890 mit Säule HP 5 (30m), Temperaturprofil: $50^\circ\text{C} - 8\text{ K/min} - 260^\circ\text{C} - 5\text{ min} - 8\text{ K/min} - 280^\circ\text{C} - 5\text{ min} - 8\text{ K/min} - 300^\circ\text{C}$) entnommen.

7.4.13 Hydroformylierung von 10-Undecensäureethylester

22,5 μmol $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ als Lösung in 0,5 ml Toluol und 11,25 μmol Triphenylphosphin als Lösung in 0,5 ml Toluol werden in einem 100 ml Reaktionsbehälter vorgelegt. Dazu werden 15 ml Toluol abs. gegeben und anschließend 22,5 mmol (5,5 ml) 10-Undecensäureethylester zudosiert. Nach je dreimaligem Spülen mit Argon und Synthesegas wird ein Synthesegasdruck von $p = 20$ bar eingestellt und auf Reaktionstemperatur von $T = 80$ °C unter Rühren ($1000\text{ }^{-\text{min}}$) hochgeheizt. Nach dem Aufheizen beginnt die Reaktionszeit von, je nach Versuch, $t = 1$ h oder 4 h oder 18 h. Nach dem Stoppen der Reaktion mit einem Eis-/Wasserbad wird das Reaktionsgefäß entspannt, dreimal mit Argon gespült und geöffnet. Es wird eine Probe für die Gaschromatographie (Hewlett-Packard 5890 mit Säule HP 5 (30m), Temperaturprofil: $50^\circ\text{C} - 8\text{ K/min} - 260^\circ\text{C} - 5\text{ min} - 8\text{ K/min} - 280^\circ\text{C} - 5\text{ min} - 8\text{ K/min} - 300^\circ\text{C}$) entnommen.

7.4.14 Hydroformylierung von 10-Undecensäureethylester mit BIPHEPHOS

22,5 μmol $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ als Lösung in 0,5 ml Toluol und 22,5 μmol BIPHEPHOS als Lösung in 0,5 ml Toluol werden in einem 100 ml Reaktionsbehälter vorgelegt. Dazu werden 15 ml Toluol abs. gegeben und anschließend 22,5 mmol (5,5 ml) 10-Undecensäureethylester zudosiert. Nach je dreimaligem Spülen mit Argon und Synthesegas wird ein Synthesegasdruck von $p = 20$ bar eingestellt und auf Reaktionstemperatur von, je nach Versuch, $T = 80^\circ\text{C}$, 100°C , 120°C , 140°C , 160°C unter Rühren ($1000\text{ }^{-\text{min}}$) hochgeheizt. Nach dem Aufheizen beginnt die Reaktionszeit von $t = 4$ h. Nach dem Stoppen der Reaktion mit einem Eis-/Wasserbad wird das

Reaktionsgefäß entspannt, dreimal mit Argon gespült und geöffnet. Es wird eine Probe für die Gaschromatographie (Hewlett-Packard 5890 mit Säule HP 5 (30m), Temperaturprofil: 50°C – 8 K/min – 260 °C – 5 min – 8 K/min – 280 °C – 5 min – 8 K/min – 300 °C) entnommen.

7.4.15 Hydroformylierung von Ölsäuremethylester

13,5 µmol Rh(CO)₂acac als Lösung und 67,5 µmol Triphenylphosphin werden in einem 100 ml Reaktionsbehälter vorgelegt. Dazu werden 15 ml Toluol abs. gegeben und anschließend 6,75 mmol (2,3 ml) Ölsäuremethylester zudosiert. Nach je dreimaligem Spülen mit Argon und Synthesegas wird ein Synthesegasdruck von p = 50 bar eingestellt und auf Reaktionstemperatur von T = 80 °C unter Rühren (1000 ^{-min}) hochgeheizt. Nach dem Aufheizen beginnt die Reaktionszeit von t = 24 h. Nach dem Stoppen der Reaktion mit einem Eis-/Wasserbad wird das Reaktionsgefäß entspannt, dreimal mit Argon gespült und geöffnet. Es wird eine Probe für die Gaschromatographie (Hewlett-Packard 5890 mit Säule HP 5 (30m), Temperaturprofil: 50°C – 8 K/min – 260 °C – 5 min – 8 K/min – 280 °C – 5 min – 8 K/min – 300 °C) entnommen.

7.4.16 Hydroformylierung von Ölsäuremethylester mit BIPHEPHOS

13,5 µmol Rh(CO)₂acac als Lösung und 33,75 µmol BIPHEPHOS werden in einem 100 ml Reaktionsbehälter vorgelegt. Dazu werden 15 ml Toluol abs. gegeben und anschließend 6,75 mmol (2,3 ml) Ölsäuremethylester zudosiert. Nach je dreimaligem Spülen mit Argon und Synthesegas wird ein Synthesegasdruck von p = 50 bar eingestellt und auf Reaktionstemperatur von T = 80 °C unter Rühren (1000 ^{-min}) hochgeheizt. Nach dem Aufheizen beginnt die Reaktionszeit von t = 24 h. Nach dem Stoppen der Reaktion mit einem Eis-/Wasserbad wird das Reaktionsgefäß entspannt, dreimal mit Argon gespült und geöffnet. Es wird eine Probe für die Gaschromatographie (Hewlett-Packard 5890 mit Säule HP 5 (30m), Temperaturprofil: 50°C – 8 K/min – 260 °C – 5 min – 8 K/min – 280 °C – 5 min – 8 K/min – 300 °C) entnommen.

7.4.17 Hydroformylierung von Sonnenblumenöl

19,1 mg Rh(CO)₂acac und 162,35 mg Triphenylphosphin werden in einem 100 ml Reaktionsbehälter vorgelegt. Dazu werden 10 ml Toluol abs. gegeben und an-

schließend 10 ml Sonnenblumenöl zudosiert. Nach je dreimaligem Spülen mit Argon und Synthesegas wird ein Synthesegasdruck von $p = 50$ bar eingestellt und auf Reaktionstemperatur von $T = 120$ °C unter Rühren (1000 min^{-1}) hochgeheizt. Nach dem Aufheizen beginnt die Reaktionszeit von $t = 24$ h. Nach dem Stoppen der Reaktion mit einem Eis-/Wasserbad wird das Reaktionsgefäß entspannt, dreimal mit Argon gespült und geöffnet. Es wird eine Probe für die Gaschromatographie (Hewlett-Packard 5890 mit Säule HP 5 (30m), Temperaturprofil: $50^\circ\text{C} - 8\text{ K/min} - 260^\circ\text{C} - 5\text{ min} - 8\text{ K/min} - 280^\circ\text{C} - 5\text{ min} - 8\text{ K/min} - 300^\circ\text{C}$) entnommen.

7.4.18 Hydroformylierung von Ölsäuremethylester in ionischen Flüssigkeiten

19,1 mg Rh(CO) und 162,35 mg Triphenylphosphintrisulfonat werden in einem 100 ml Reaktionsbehälter vorgelegt. Dazu werden 5 ml der entsprechenden ionischen Flüssigkeit (ECOENGTM 212, ECOENGTM 418, ECOENGTM 41M, AMMOENGTM 100, AMMOENGTM 101, AMMOENGTM 102, AMMOENGTM 111, AMMOENGTM 120) gegeben und anschließend 10 ml Ölsäuremethylester zudosiert. Nach je dreimaligem Spülen mit Argon und Synthesegas wird ein Synthesegasdruck von $p = 50$ bar eingestellt und auf Reaktionstemperatur von $T = 120$ °C unter Rühren (1000 min^{-1}) hochgeheizt. Nach dem Aufheizen beginnt die Reaktionszeit von $t = 96$ h. Nach dem Stoppen der Reaktion mit einem Eis-/Wasserbad wird das Reaktionsgefäß entspannt, dreimal mit Argon gespült und geöffnet. Aus der oberen, Produkt-/Edukschicht des zweiphasigen Systems wird eine Probe für die Gaschromatographie (Hewlett-Packard 5890 mit Säule HP 5 (30m), Temperaturprofil: $50^\circ\text{C} - 8\text{ K/min} - 260^\circ\text{C} - 5\text{ min} - 8\text{ K/min} - 280^\circ\text{C} - 5\text{ min} - 8\text{ K/min} - 300^\circ\text{C}$) entnommen.

7.4.19 Hydroformylierung von Ölsäuremethylester in AMMOENGTM 102

19,1 mg Rh(CO) und 162,35 mg Triphenylphosphintrisulfonat werden in einem 100 ml Reaktionsbehälter vorgelegt. Dazu werden 5 ml AMMOENGTM 102 gegeben und anschließend 10 ml Ölsäuremethylester zudosiert. Nach je dreimaligem Spülen mit Argon und Synthesegas wird ein Synthesegasdruck von $p = 50$ bar eingestellt und auf Reaktionstemperatur von, je nach Versuch, $T = 80$ °C, 100 °C, 120 °C, 130 °C, 140 °C, 150 °C unter Rühren (1000 min^{-1}) hochgeheizt. Nach dem Aufheizen beginnt die Reaktionszeit von $t = 24$ h. Nach dem Stoppen der Reaktion mit einem Eis-/Wasserbad wird das Reaktionsgefäß entspannt, dreimal mit Argon gespült und geöffnet. Aus der oberen, Produkt-/Edukschicht des zweiphasigen Systems wird eine Probe für die Gaschromatographie (Hewlett-Packard 5890 mit Säule HP 5

(30m), Temperaturprofil: 50°C – 8 K/min – 260 °C – 5 min – 8 K/min – 280 °C – 5 min – 8 K/min – 300 °C) entnommen.

7.4.20 Hydroformylierung von Ölsäuremethylester in AMMOENG™ 102 mit Rezyklierung der ionischen Flüssigkeit

19,1 mg Rh(CO) und 162,35 mg Triphenylphosphintrisulfonat werden in einem 100 ml Reaktionsbehälter vorgelegt. Dazu werden 5 ml AMMOENG™ 102 gegeben und anschließend 10 ml Ölsäuremethylester zudosiert. Nach je dreimaligem Spülen mit Argon und Synthesegas wird ein Synthesegasdruck von $p = 50$ bar eingestellt und auf Reaktionstemperatur von $T = 120$ °C unter Rühren (1000 –min) hochgeheizt. Nach dem Aufheizen beginnt die Reaktionszeit von $t = 24$ h. Nach dem Stoppen der Reaktion mit einem Eis-/Wasserbad wird das Reaktionsgefäß entspannt, dreimal mit Argon gespült und geöffnet. Nach einigen Stunden hat sich das zweiphasige System getrennt. Die untere, sehr zähflüssige Phase besteht aus der ionischen Flüssigkeit und dem Katalysatorsystem, die obere Phase aus den Reaktionsprodukten und nicht umgesetztem Edukt. Diese Phase wird vorsichtig dekantiert oder mit einer Pipette entfernt. Zur verbliebenen ionischen Flüssigkeit gibt man erneut 10 ml Ölsäuremethylester und beginnt den Versuchsablauf von vorne. Dies wird noch ein weiteres Mal wiederholt. Aus der oberen, Produkt-/Eduktschicht des zweiphasigen Systems wird eine Probe für die Gaschromatographie (Hewlett-Packard 5890 mit Säule HP 5 (30m), Temperaturprofil: 50°C – 8 K/min – 260 °C – 5 min – 8 K/min – 280 °C – 5 min – 8 K/min – 300 °C), für GC-MS sowie für die ICP-Analyse entnommen.

7.4.21 Hydroformylierung von Sonnenblumenöl in AMMOENG™ 102 mit Rezyklierung der ionischen Flüssigkeit

58 mg Rh(CO) und 496,3 mg Triphenylphosphintrisulfonat werden in einem 100 ml Reaktionsbehälter vorgelegt. Dazu werden 10 ml AMMOENG™ 102 gegeben und anschließend 20 ml Sonnenblumenöl zudosiert. Nach je dreimaligem Spülen mit Argon und Synthesegas wird ein Synthesegasdruck von $p = 50$ bar eingestellt und auf Reaktionstemperatur von, je nach Versuch, $T = 80$ °C, 100 °C, 120 °C, 130 °C, 140 °C, 150 °C) unter Rühren (1000 –min) hochgeheizt. Nach dem Aufheizen beginnt die Reaktionszeit von $t = 24$ h. Nach dem Stoppen der Reaktion mit einem Eis-/Wasserbad wird das Reaktionsgefäß entspannt, dreimal mit Argon gespült und

geöffnet. Nach einigen Stunden hat sich das zweiphasige System getrennt. Die untere, sehr zähflüssige Phase besteht aus der ionischen Flüssigkeit und dem Katalysatorsystem, die obere Phase aus den Reaktionsprodukten und nicht umgesetztem Edukt. Diese Phase wird vorsichtig dekantiert oder mit einer Pipette entfernt. Zur verbliebenen ionischen Flüssigkeit gibt man erneut 20 ml Sonnenblumenöl und beginnt den Versuchsablauf von vorne. Dies wird noch ein bis mehrere Male wiederholt. Aus der oberen, Produkt-/Eduktschicht des zweiphasigen Systems wird eine Probe für die Gaschromatographie (Hewlett-Packard 5890 mit Säule HP 5 (30m), Temperaturprofil: 50°C – 8 K/min – 260 °C – 5 min – 8 K/min – 280 °C – 5 min – 8 K/min – 300 °C), für GC-MS sowie für die ICP-Analyse entnommen.

8 Literaturverzeichnis

- BASF (2004). <http://www.corporate.basf.com/de/innovationen/preis/2004/basil.htm>.
- Baumann, H., M. Bühler, et al. (1988). "Natürliche Fette und Öle - nachwachsende Rohstoffe für die chemische Industrie." *Angew. Chem.* **102**, 41-62.
- Behr, A. (1990). "Anwendungsmöglichkeiten der homogenen Übergangsmetallkatalyse in der Fettchemie" *Fat Sci. Technol.* **92** (10), 143-147.
- Behr, A. und A. Laufenberg (1991). "Synthese neuer verzweigter Fettsäureester durch homogene Rhodiumkatalyse" *Fat Sci. Technol.* **93** (1), 20-24.
- Behr, A. und C. Fängewisch (2002). "Temperature-dependent multicomponent solvent systems - an alternative concept for recycling homogeneous catalysts." *Chem. Eng. Technol.* **25**, 143-147.
- Behr, A., D. Obst, et al. (2003). "Highly selective tandem isomerization-hydroformylation reaction of trans-4-octene to n-nonanal with rhodium-BIPHEPHOS catalysis." *J. Mol. Catal. A: Chem.* **206**, 179-184.
- Behr, A., D. Obst, et al. (2004). "Kinetik der isomerisierenden Hydroformylierung von trans-4-Octen." *Chem. Ing. Tech.* **76**, 904-910.
- Behr, A., D. Obst et al. (2005) "Isomerizing hydroformylation of fatty acid esters: Formation of ω -aldehydes" *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **107**, 213-219.
- Biermann, U., W. Friedt, et al. (2000). "Neue Synthesen mit Ölen und Fetten als nachwachsende Rohstoffe für die chemische Industrie." *Angew. Chem.* **112**, 2292-2310.
- Bohnen, H.-W. und B. Cornils (2002). "Hydroformylation of Alkenes: An industrial View of the status and importance." *Adv. Catal.* **47**, 1-64.
- Brasse, C., Englert, U., Salzer, A., Waffenschmidt, H., Wasserscheid, P." Ionic Phosphine Ligands with Cobaltocenium Backbone: Novel Ligands for the Highly Selective, Biphasic, Rhodium-Catalyzed Hydroformylation of 1-Octene in Ionic Liquids", *Organometallics* **19**, 3818-3823.
- Budzinski, A. (2004). "Fette Gewinne mit nativen Ölen." *Chem. Rundschau* **57**, 4-5.
- Cornils, B., W. A. Herrmann, et al. (2005). *Multiphase Homogeneous Catalysis*. Weinheim, Wiley.
- Cornils, B., W. A. Herrmann, et al. (1994). "Otto Roelen, Pioneer in Industrial Homogeneous Catalysis." *Angewandte Chemie International Edition in English* **33** (21), 2144-2163.
- Cuny, G. D. und S. L. Buchwald (1993). "Practical, high-yield, regioselective rhodium-catalysed hydroformylation of functionalized α -Olefins." *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 2066-2068.

- Deutsches Lebensmittelbuch (2009). Autor: H.-J. Fiebig, Bundesanstalt für Kartoffel-, Getreide- und Fettforschung, Münster
- Dwars, T., E. Paetzold, et al. (2005). "Reactions in Micellar Systems." *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 7174-7199.
- Earle, M. J., José M. S. S. Esperança, et al. (2006). "The distillation and volatility of ionic liquids." *Nature* **439**, 831-834
- Eierdanz, H. (1996) "Perspektiven nachwachsender Rohstoffe in der Chemie" Weinheim, VCH.
- Fell, B., D. Leckel, et al. (1995). "Mizellare Zweiphasen-Hydroformylierung von ungesättigten Fettstoffen mit wasserlöslichen Rhodiumcarbonyl/tert. Phosphan-Komplekxkatalysatorsystemen." *Fat Sci. Technol.* **97**, 219-228.
- FNR - Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (2009) "Daten und Fakten zu nachwachsenden Rohstoffen" Gülzow.
- Frankel, E. N. und E. H. Pryde (1977) "Catalytic Hydroformylation and Hydrocarboxylation of unsaturated fatty compounds" *J. Am. Oil Chemists' Soc.* **54**, 873-881.
- Guo, A., D. Demydov, et al. (2002). "Polyols and polyurethanes from hydroformylation of soybean oil." *J. Polym. Environ.* **10**, 49-52.
- Kamer, P. C. J., J. N. H. Reek, et al. (2000) "Rhodium Phosphite Catalysts" in "Rhodium Catalyzed Hydroformylation" P. W. N. M. van Leeuwen and C. Claver, Kluwer Academic Publishers, 35-62.
- Kanagasabapathy, S., Z. Xia et al. (1995) "Hydroformylierung mit wasser- und methanol-löslichen Rhodiumcarbonyl/Phenylsulfonatoalkylphosphan-Katalysatorsystemen - ein neues Konzept für die Hydroformylierung höhermolekularer Olefine" *J. prakt. Chem.* **337**, 446-450.
- Kandamarachchi, P., A. Guo et al. (2002) "The hydroformylation of vegetable oils and model compounds by ligand modified rhodium catalysts" *J. Mol. Catal. A: Chem.* **184**, 65-74.
- Klößner, U. (1995) Dissertation RWTH Aachen.
- Muiliwijk, K. F., P. C. J. Kamer et al. (1997) "A Bulky Phosphite-Modified Rhodium Catalyst for the Hydroformylation of Unsaturated Fatty Acid Esters" *J. Am. Oil Chemists' Soc.* **74**, 223-228.
- Paetzold, E., Oehme, G., Fischer, C., Frank M. (2003) "Phosphinoethyl-sulfonatoalkylthioethers and diphenyl- ω -sulfonatoalkyl-phosphines as ligands and polyoxyethylene-polyoxypropylene-polyoxyethylene triblock co-polymers as promoters in the rhodium-catalyzed hydroformylation of 1-dodecene in aqueous two-phase systems" *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* Volume 200, Issues 1-2, Pages 95-103

- Peters, D. (2007) Nachwachsende Rohstoffe in der Industrie. Gülzow, Publikation der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.
- Pryde, E. H. (1984) "Hydroformylation of Unsaturated Fatty Acids" J. Am. Oil Chemists' Soc. **61**, 419-425.
- Roelen, O. (1938) DE 849 548, Ruhrchemie AG.
- Riisager, A., R. Fehrmann, et al. (2005). "Langzeitstabile und hoch regioselektive "Supported-ionics-Liquid-Phase (SILP)"-Katalysatoren: Kontinuierliche Hydroformylierung von Propen im Festbettreaktor." Angew. Chem. **117**, 826-830.
- Scheffler, T. B., C. L. Hussey, et al. (1983) Inorganic Chemistry **22** (15), 2099–100.
- Schobben, C. (1995) Dissertation RWTH Aachen.
- SUSCHEM (2006): F&E-Strategie Chemie und Biotechnologie für gesellschaftliche Bedürfnisfelder - Nationaler Implementierungsplan der europäischen Technologieplattform Sustainable Chemistry (SusChem) www.suschem-d.de
- van Leeuwen, P. W. N. M. und C. Claver (2000) "Rhodium-Catalyzed Hydroformylation" Dordrecht, Kluwer.
- Walden P. (1914) Bull. Acad. Sci. St. Petersburg, 405–422.
- Warwel, S., F. Brüse et al. (2001) "Chemische Nutzung heimische Pflanzenöle II; Teilprojekt 5: Tenside, Kunststoffbausteine und Polymere aus heimische Pflanzenölen durch Metall- und Biokatalyse" Projekt der FNR und des BML, Projektbericht.
- Wasserscheid, P. (2007) "Ionic Liquids in Synthesis", Wiley-VCH, Weinheim.
- Wilkes, J. S., M. J. Zaworotko (1992) J. Chem. Soc.: Chem. Commun., 965–967.
- Xia, Z., U. Klöckner et al. (1996) "Hydroformylierung einfach und mehrfach ungesättigter Fettstoffe mit heterogenisierten Cobaltcarbonyl- und Rhodiumcarbonylkatalysatoren" Fett/Lipid **98** (9) 313-321.
- Xia, Z., C. Schobben et al. (1996) "Rhodiumkatalysierte Polyhydroformylierung mehrfach ungesättigter Fettstoffe - Verlustfreie Katalysatorrezirkulation durch neuartiges homogen-heterogen-Verfahren" Fett/Lipid **98** (12) 393-398.

Veröffentlichungen

Poster:

Hochselektive Hydroformylierung längerkettiger Olefine, XXXVII. Katalytikertreffen, Weimar, 15.-17.03. 2004

Funktionalisierung biogener Rohstoffe: Pflanzliche Öle als vielseitige Rohstoffe für die Industrie, ConNeCat-Partnering-Event Katalytische Verfahren zur Nutzung nachwachsender Rohstoffe, 25. Januar 2005, DECHEMA, Frankfurt.

Functionalization of renewable Resources: Oils and fats as versatile feedstock for the industry

Green Chemistry, 30. März – 01. April 2005, Universität Rostock.

Von der Ackerpflanze zum Industrierohstoff: Hydroformylierung von pflanzlichen Ölen
Innovationsforum „Bioraffinerien und biobasierte Industrieprodukte“

02. und 03. November 2005, IHK Potsdam

Functionalization of Renewable Resources in Ionic Liquids

1st International IUPAC Conference on Green-Sustainable Chemistry

10. – 15. September 2006, Dresden

Vorträge:

Hydroformylierung längerkettiger Olefine, GVC/DECHEMA - Jahrestagung, 12.-15.10.2004, Karlsruhe

Funktionalisierung nachwachsender Fette und Öle, Workshop Nachwachsende Rohstoffe, Universität Rostock, 11.-12. 11. 2004, Rostock.

Funktionalisierung biogener Rohstoffe: Pflanzliche Öle als vielseitige Rohstoffe für die Industrie

Workshop Ionische Flüssigkeiten, Deutsche Bundesstiftung Umwelt,

08. April 2005, Osnabrück.

Neue Wege zur Hydroformylierung von Fetten und Ölen: Katalysatorrecycling mit ionischen Flüssigkeiten, XXXIX. Katalytikertreffen, Weimar, 15.-17.03. 2006

Hydroformylation of Unsaturated Fatty Acid Esters—New Approaches for a Catalyst Recycling,

97th AOCS Annual Meeting & Expo, St. Louis, USA, 30.04. – 03.05.2006

Artikel:

Hydroformylierung längerkettiger Olefine, C. Vogl, E. Paetzold, U. Kragl; *Chem. Ing. Techn.* **2004**, 76, 9, 1260 – 1261.

Highly selective hydroformylation of intern and terminal olefines to terminal aldehydes using a rhodium-BIPHEPHOS-catalyst system: C. Vogl, E. Paetzold, C. Fischer, U. Kragl; *J. Mol. Catal.: A* **2005**, 232, 41-44.

Patente:

C. Vogl, E. Paetzold, T. Dwars, C. Fischer, U. Kragl, DE102006015932A1, *Verfahren zur Steigerung der katalytischen Aktivität und der Selektivität bei Hydroformylierung von Olefinen mit Übergangsmetall-Phosphit-Komplex-Katalysatoren in homogenen Systemen*, (2006).

Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe, keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen dazu verwendet habe. Die den Werken inhaltlich und wörtlich entnommen Stellen sind als solche kenntlich gemacht.

Stuttgart, 02. September 2009

.....

Christian Vogl